Kondensation des Acroleins mit komplexen Alkoholaten

von
Hansjürgen Block
aus Berlin

Erlangen 1963

1963 Nr. 91

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536505_0016

KONDENSATION DES ACROLEINS MIT KOMPLEXEN ALKOHOLATEN

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Hansjürgen Block

aus Berlin

Als Dissertation genehmigt von der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität

Erlangen-Nürnberg

R.UNV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 17. 7. 1963

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Volz

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. Dann

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1962 bis Februar 1963 im Institut für organische Chemie der Universität Erlangen ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr.G.Hesse,

danke ich für die Stellung des Themas und die wertvollen Ratschläge, die er zu dieser Arbeit gegeben hat.

Meiner lieben Frau !

Inhaltsverzeichnis

	Theor. Teil Seite	Exp. Teil Seite
Einleitung	1	
1.) Kondensationsprodukte von Aldehyden:		
a) 1,3-Glykolester gesättigter Aldehyde	2	
b) Kondensation ungesättigter Aldehyde	5	
2.) Die Reagentien:		
a) Acrolein	9	
b) Magnesiumditetramethoxyborat	11	51
3.) Zwischenstufen des 2-Methoxymethylpenten-(4)--diol-(1,3)-acrylats-(1) (Glykolesters):		51
a) Methoxypropionaldehyd	14	52
b) 2-Methoxymethyl-pentadien-(2,4)-al-(1)	16	54
4.) Strukturbeweis des 2-Methoxymethylpenten-(4)--diol-(1,3)-acrylats-(1) (Glykolesters):	22	57
a) Verseifung, das gesättigte Glykol	23	58
b) Hydrogenolyse, das ungesättigte Glykol	25	60
c) Ozonisierung des ungesättigten Glykols	26	61
d) Oxydation des gesättigten Glykolesters	27	62
und des gesättigten Glykols	31	65
5.) Reinheit des 2-Methoxymethylpenten-(4)--diol-(1,3)-acrylats-(1) (Glykolesters):		
a) Ergebnisse der Chromatographie	32	
b) Isomeriemöglichkeiten	35	
c) Vorliegen einer Verunreinigung	39	
6.) Kondensationsversuche:		
a) 3-Methoxypropanal + Acrolein	41	67
b) Katalysatormenge, Lösungsmittel, Wasserzusatz, Magnesiummethylat als Katalysator, Zersetzung bei -5°, Destillation ohne Zersetzung	43	68 69
c) Kondensation unter Stickstoff	45	70
7.) Diskussion des Reaktionsweges	46	
8.) Anhang: Kondensation von Crotonaldehyd		71
Zusammenfassung		74
Literaturverzeichnis		75

Einleitung

Bei Reduktionen mit Hydridkomplexen von Borsäureestern und Aluminiumalkoholaten wurden häufig Kondensationsprodukte beobachtet [1], die sich nur auf die kondensierende Wirkung von Alkoholaten oder Alkoholatkomplexen zurückführen ließen. Ausgehend von dieser Wahrnehmung untersuchten G. Hesse und M. Maurer [2,3] die kondensierende Wirkung von komplexen Alkoholaten auf Aldehyde und andere C,H-acide Verbindungen. Die Kondensation von Acrolein und Crotonaldehyd brachte dabei bisher noch unbekannte Reaktionsprodukte, für die die Struktur der bereits bekannten 1,3-Glykolester von gesättigten Aldehyden vermutet wurde:

$$R_1 - \underset{OH}{CH} - \underset{R_2}{CH} - CH_2 - O - CO - R_1 \quad (R_2 = R_1 - CH_2)$$

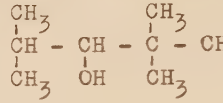
In der vorliegenden Arbeit sollte diese zusammen mit einer Addition verlaufende Trimerisierung des Acroleins untersucht und die Struktur des Reaktionsprodukts gesichert werden.

Herrn Dipl.-Chem. O. Vitzthum danke ich für die Beratung bei der Aufnahme der Gaschromatogramme, den Herren Dr. A. Hoffmann und Dipl.-Chem. H. Witte für die Aufnahme der IR-Spektren sowie Herrn H. Zankl für die Durchführung der Elementaranalysen.

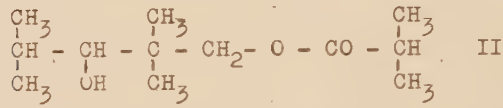
1. Kondensationsprodukte von Aldehyden

a) Glykolester gesättigter Aldehyde

Bei der Kondensation von Isobutyraldehyd mit alkalisch reagierenden Katalysatoren gewannen Lieben-Schüler [4] Reaktionsprodukte, von denen eines als Aldol (I) von einigen Autoren erkannt ein weiteres aber erst von Brauchbar und Kohn [5] in seiner endgültigen Struktur als 1,3-Glykolester (II) aufgeklärt wurde:



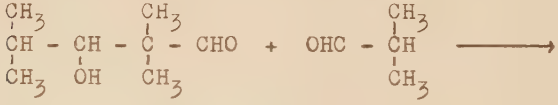
I

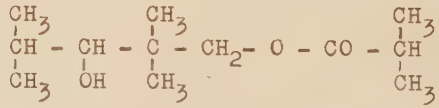


II

Über den Verlauf der Reaktion bestand folgende Vorstellung: Zwischen zwei Aldehydmolekülen tritt Aldolkondensation ein,

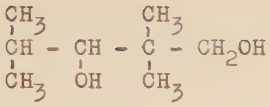
und das gebildete Aldol reagiert mit einem weiteren Molekül Aldehyd zu einem 1,3-Glykolester:



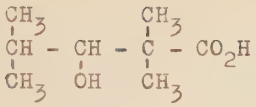


Als Katalysatoren wurden Kalilauge, feste Pottasche, Natriumacetatlösung im Druckrohr und Alkalialkoholate verwendet.

Die Kondensation von drei Mol Aldehyd mit einem Mol Alkali ergab ein Gemenge aus Aldol (I), Oktoglykol (III) und einer Oxysäure der Struktur IV. Das Diol III und die Säure IV stellen die Reaktionsprodukte der Spaltung des Aldols I nach Cannizzaro dar:

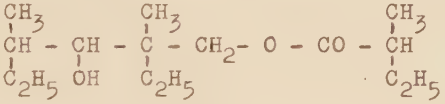


III

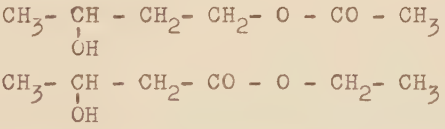


IV

Wird weniger als das angegebene Verhältnis von Alkali verwendet, so entsteht der 1,3-Glykolester.
In der Folgezeit wurden solche Glykolester auch bei der Kondensation anderer Aldehyde isoliert.
Rosinger [6] glaubte aus Isovaleraldehyd das dimere Aldol und den trimeren Glykolester isoliert zu haben. Dies wurde aber von Cihlar [11] widerlegt. Er benutzte synthetischen Isovaleraldehyd und gewann unter den angegebenen Bedingungen nur das Aldol und den ungesättigten Aldehyd.
Einige Jahre später gelang Neustädter [7] die Kondensation des Methyläthylacetaldehyds zum Typ der beschriebenen Ester, allerdings nur unter extremen Bedingungen:



Auch Tischtschenko [8] gewann mit seinem $Al(OR)_3$-Katalysator 1,3-Glykolester und zwar im Falle des Acetaldehyds gleich zwei isomere Verbindungen:



Je weniger Katalysator verwendet wird, desto mehr Ester entsteht dabei. Dasselbe Ergebnis, jedoch nicht die Bildung der Isomeren, brachten Propionaldehyd, Isobutyraldehyd und Isovaleraldehyd. Tischtschenko erhielt die Glykolester auch durch Einwirkung von Magnesiumamalgam auf Acetaldehyd und Isovaleraldehyd, wobei das Amalgam einen Teil des Aldehyds reduzieren und das gebildete Magnesiumalkoholat katalytisch wirken soll.
Sogar die Umsetzung von ROMgJ [9] mit Aldehyden brachte Glykolester, ebenso die im Autoklaven verlaufende Reaktion von Aldehyden mit Metallen [10].

Der Nord'sche Arbeitskreis [11-13] setzte für Aldehydkondensationen den Komplex $Mg\left[Al(OC_2H_5)_4\right]_2$ ein und gewann Glykolester erstmals in hohen Ausbeuten neben geringen Mengen an Aldolen.

Die Kondensationsversuche von Hesse und Maurer [2,3] mit den Komplexen $Me^{I}\left[B(OR)_4\right]$ und $Me^{II}\left[B(OR)_4\right]_2$ ließen folgende Feststellungen zu: Einfache Alkoholate kondensieren Propanal, Butanal zu ihren Aldolen und spalten Wasser ab, daneben tritt viel Harz auf. Bei den komplexen Alkalialkoholaten bleibt die Harzbildung meist ganz aus, die Ausbeuten an dehydratisiertem Aldol, bezogen auf umgesetzten Aldehyd, betragen fast 100%. Erdalkali-Borkomplexe lassen Gemische aus dimeren und trimeren Estern entstehen. Die Ausbeuten an Glykolester können je nach dem verwendeten Aldehyd, Lösungsmittel und Katalysator bis zu 80% betragen.

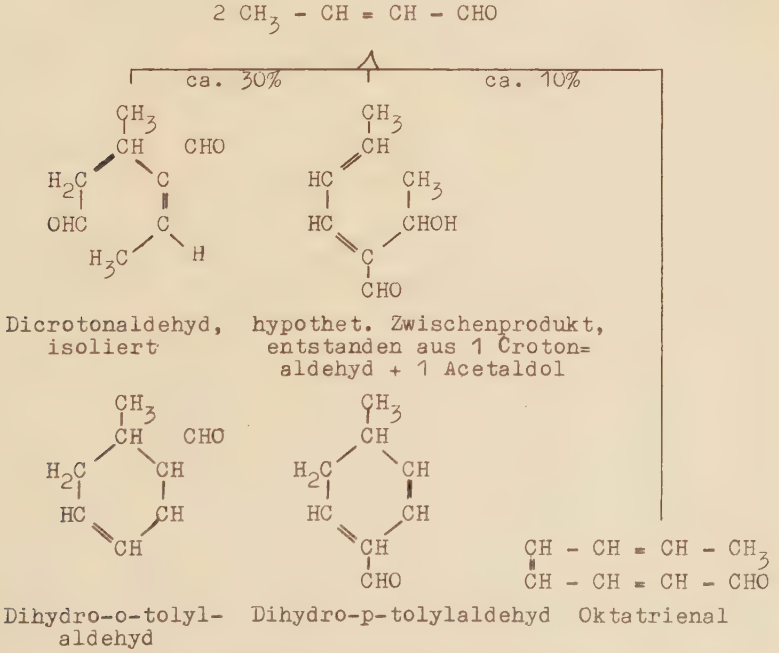
Ein Überblick über diese Erfahrungen zeigt, daß Glykolester mit stark basischen Katalysatoren, z.B. Alkalilaugen und -alkoholaten nur entstehen, wenn der zu Grunde liegende Aldehyd am α-C-Atom verzweigt ist, sonst tritt ausschließlich Aldolisierung ein. α-CH_2-Aldehyde hingegen geben nur mit den schwach basischen Katalysatoren, wie sie die Arbeitsgruppen sowohl von Nord wie von Hesse in Form der Magnesium-Aluminium- und Magnesium-Bor-Komplexe einsetzten, als Hauptreaktionsprodukte die Glykolester. Sie sind also keineswegs bei jeder alkalischen Kondensation von aliphatischen Aldehyden zu erwarten, sondern ihre Bildung hängt in erster Linie von der Struktur des Aldehyds, des weiteren von den Katalysatoreigenschaften und dem Lösungsmittel ab.

Bei der Kondensation von α-Alkyl-Aldehyden mit $Mg\left[Al(OR)_4\right]_2$ [11] zeigte sich, daß der Einfluß des Alkoxyls auf die Glykolesterausbeute gering ist. Als Hauptprodukte entstehen die dimeren Ester nach Tischtschenko. Die Verlängerung der Aldehyd-Kette bewirkt, daß in der Reihe Isobutyraldehyd, α-Äthylbutyraldehyd, α-Äthylhexaldehyd die Glykolesterausbeuten von 20 bis 0% fallen. Eine Erklärung bieten die Untersuchungen von Usherwood [14]. Das Gleichgewicht 2 Aldehyd $\rightleftharpoons$ Aldol liegt für die betrachtete Reihe zunehmend auf der linken Seite, sodaß Nord und Kulpinsky daraus den Schluß zogen, daß die hemmende Wirkung der Kettenverlängerung und Alkylsubstitution auf die ungünsti-

gere Lage des Aldolgleichgewichts zurückzuführen ist.
Die Lage des Aldolgleichgewichts ist, da die Aldolkondensation der Gleichung $v = const. [OH^-][CH_3\text{-}CHO]$ folgt, von der OH^--Konzentration abhängig. Bezüglich der intermediären Aldolkondensation muß es daher für jeden Aldehyd einen optimal-basischen Katalysator der Glykolesterbildung geben [15]. Je reaktionsfähiger der Aldehyd ist, desto schwächer basische Katalysatoren bewirken bereits die Glykolesterbildung.

b) Kondensation ungesättigter Aldehyde

Bei Acrolein ist eine Aldolisierung nicht möglich, wohl aber die Tischtschenkoreaktion. Die Versuche, Acrolein nach Tischtschenko mit Aluminiumalkoholat zum Allylacrylat umzusetzen, führten ausschließlich zu Harzen [16,17]. Wird Crotonaldehyd [18] zur Kondensation gebracht, so entstehen Verbindungen vom Typ der Polyenale sowie isocyclische Verbindungen:



Ähnliche Kondensationsprodukte wurden vom Homologen des Crotonaldehyds, dem β,β'-Dimethylacrolein erhalten [19].
Die Dimerisierung kann also unter Michael-Addition am C_3-Atom

oder Aldolkondensation am C_4-Atom erfolgen.
Das im letzteren Fall entstehende Aldol dehydratisiert überaus leicht zum durchkonjugierten ungesättigten Aldehyd, dem Oktatrienal. Dieser Aldehyd vermag sich nicht weiter durch Veresterung zu vergrößern, denn Produkte der Tischtschenkoreaktion α,β-ungesättigter Aldehyde wurden niemals isoliert. Die Bildung eines Glykolesters von der Formel

$$CH_3- CH = CH - CH = CH - CH = CH - CH_2- O - CO - CH = CH - CH_3$$

erscheint deshalb trotz erfolgter Aldolkondensation ausgeschlossen.
Für die Tischtschenkoreaktion scheint die gesättigte Natur der beiden beteiligten α-C-Atome notwendig zu sein. Werden nämlich gesättigte Aldehyde mit ungesättigten der Katalyse von $Al(OR)_3$ unterworfen, so entstehen keine gemischten Ester, z.B. Butylcrotonat oder Crotonylbutyrat [11]. Ebenfalls nicht entstehen diese d i m e r e n Ester bei der Kondensation zwischen Crotonaldehyd und Butyraldehyd mit komplexen Erdalkalialkoholaten als den mildesten Kondensationsmitteln, sondern es tritt als einzige Reaktion die Aldolisierung ein. Das gebildete gemischte Aldol

$$CH_3- CH = CH - \underset{OH}{CH} - \underset{C_2H_5}{CH} - CHO$$

kann sowohl dehydratisieren wie die Tischtschenkoreaktion eingehen. Wie das Reaktionsergebnis zeigt, wird unter dem stark veresternden Einfluß der komplexen Magnesium-Aluminiumalkoholate vorwiegend der letztere Weg beschritten.
Der Unterschied bei der Kondensation zwischen gesättigten Aldehyden einerseits und gesättigt-ungesättigten Aldehyden andererseits besteht darin, daß die entstehenden Aldole im letzten Fall leichter dehydratisieren. Dementsprechend treten Glykolester nur in Gegenwart der schwächsten Basen, also der komplexen Erdalkalialkoholate auf.
Mit dieser Feststellung steht das Ergebnis der Kondensation zwischen Isobutyraldehyd und α-Methyl-β-äthylacrolein im Widerspruch [20]. Es entstand dabei nur das gemischte Aldol

$$C_2H_5- CH = \underset{CH_3}{C} - \underset{OH}{CH} - \underset{(CH_3)_2}{C} - CHO$$

Die Kondensation des Isobutyraldehyds mit starken Basen zeigt aber, daß von diesem Aldol durchaus die Tischtschenkoreaktion mit einem weiteren Molekül Aldehyd erwartet werden kann. Die Konkurrenzreaktion der Glykolesterbildung, die Dehydratation des Aldols, ist hier nicht möglich.

In wasserhaltigen Reaktionsmedien entstehen mit anorganischen Basen, insbesondere aber mit starken Säuren aus Crotonaldehyd neben Octatrienal und seinem Zerfallsprodukt Sorbinaldehyd dimerer und trimerer Crotonaldehyd, wahrscheinlich durch Anlagerung von Wasser an Crotonaldehyd und Reaktion des gebildeten Acetaldols mit sich selbst.

Dieser primären Wasseranlagerung entspricht die Reaktion, die Acrolein und Crotonaldehyd in der ersten Stufe ihrer Kondensation mit aus dem Komplex $Mg\left[B(OCH_3)_4\right]_2$ stammenden Methanol eingehen. Durch diese Reaktion konnte erstmals mit alkalischem Katalysator aus Acrolein eine einheitlich siedende Fraktion in 40%iger Ausbeute gewonnen werden. Die Verbindung erwies sich bei der alkalischen Verseifung als Acrylsäureester eines Glykols, welches seinerseits aus 2 Mol Acrolein und einem Mol Methanol entstanden sein muß [2,3]. Für die Bildung dieses Esters ergibt sich folgender Verlauf:

$$CH_2 = CH - CHO + CH_3OH \longrightarrow CH_3O - CH_2 - CH_2 - CHO$$

3-Methoxypropanal

$$CH_2 = CH - CHO + H_2C(CH_2OCH_3) - CHO \longrightarrow CH_2 = CH - CH(OH) - CH(CH_2OCH_3) - CHO$$

2-Methoxymethyl-(3)-hydroxypenten-(4)-al-(1)

$$CH_2 = CH - CH(OH) - CH(CH_2OCH_3) - CHO + OHC - CH = CH_2 \longrightarrow$$

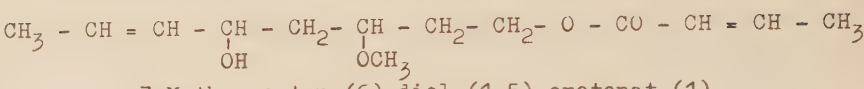
$$CH_2 = CH - CH(OH) - CH(CH_2OCH_3) - CH_2 - O - CO - CH = CH_2$$

2-Methoxymethylpenten-(4)-diol-(1,3)-acrylat

Dem zu etwa 15% anfallenden methoxylhaltigen Kondensationsprodukt des Crotonaldehyds wird ein ähnlicher Reaktionsweg zu Grunde gelegt.

M. Maurer nimmt jedoch an, daß die Methanolanlagerung nicht am monomeren Aldehyd, sondern an dessen Aldol erfolgt, sodaß ein

1,5-Glykolester der folgenden Struktur entsteht:



3-Methoxyocten-(6)-diol-(1,5)-crotonat-(1)

Dieser Überblick zeigt die Bedingungen, unter denen von gesättigten aliphatischen Aldehyden bisher Glykolester erhalten wurden. Über aromatische Glykolester ist in der Literatur nichts bekannt. Ungesättigte aliphatische Aldehyde können nur nach teilweiser Umwandlung in gesättigte Aldehyde die ungesättigten Glykolester bilden. Dies wird am Beispiel des Acroleins deutlich.

2. Die Reagentien

a) Das Acrolein

Das Acrolein ist dank der starken gegenseitigen Beeinflussung der in unmittelbarer Nachbarschaft stehenden Carbonyl- und Vinylgruppe außerordentlich reaktionsfähig. Unter den α,β-ungesättigten Aldehyden nimmt es eine Sonderstellung ein, die sich in der extremen Empfindlichkeit gegen anorganische und organische Basen, in der großen Additionsbereitschaft und sonst auch in der starken Polymerisationstendenz äußert. Diese Eigenschaften besitzen weder α- noch β-substituierte Homologe im gleichen Maße.
Die starke Reaktionsfähigkeit des Acroleins bei Gegenwart von anorganischen und organischen Ionen erklärt sich aus der Bildung eines polarisierten Zwischenzustands, welcher durch den Konjugationseffekt stabilisiert ist:

$$\overset{+}{C}H_2 - \overset{-}{C}H - \overset{+}{C}H - \overset{-}{O}$$

In dieser polarisierten Form vermag Acrolein sehr leicht mit fremden Ionen und mit sich selbst zu reagieren.
Der induktive Effekt eines Halogenatoms und der -CHO Gruppe haben dieselbe Richtung, trotzdem wirken beide Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit der C=C Bindung in entgegengesetzter Weise:

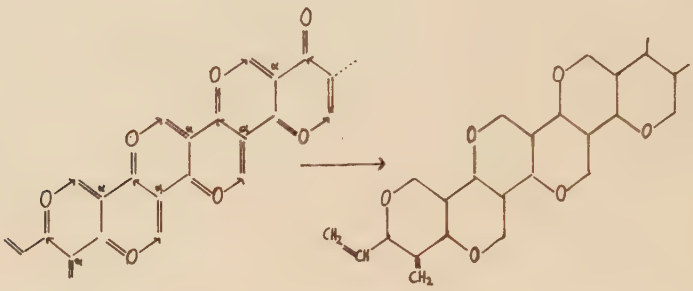
$$CH_2 = CH - Br \qquad CH_2 = CH - CHO$$

Im Falle des Vinylbromids fehlt die durch Konjugation erzielte Stabilisierung einer reaktionsfähigen Form.

Reaktionsprodukte des Acroleins mit sich selbst liegen bisher nur in den Polymerisaten, sowie einem beim Erhitzen von Acrolein im Autoklaven durch eine Dien-Synthese entstehenden dimeren Aldehyd vor [21]:

2-Formyl-(2,3)-dihydro--pyran

Die durch Alkali induzierte Polymerisation stellt nach Untersuchungen von Schulz und Wagner [16] einen fortlaufenden Wechsel von α-C-Kondensation und Hydroxylgruppenaddition an die Doppelbindung der nächsten Acroleinmolekel dar:



Es resultieren Polymerisate vom Polyoxymethylen-Typ. Diese Struktur ist IR-spektroskopisch sowohl für die amorphen wie kristallinen Polymerisate von Aldehyden bewiesen [22].

Schulz und Wagner zeigten auch die starke Abhängigkeit dieser Molekülvergrößerung von der Vorbehandlung des Acroleins: Bei der Kondensation von Acrolein, das unter Stickstoff destilliert wurde, entsteht unter explosionsartigem Verlauf der Reaktion ein festes, gelbes Harz. Dagegen entsteht aus nicht unter Luftausschluß destilliertem Acrolein erst allmählich ein viskoses, später hartes, farbloses Harz, das in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Die Reaktion des reinen Acroleins wird durch Hydrochinon nicht, wohl aber durch K-acrylat verzögert. Der Unterschied besteht also nur im Acrylsäuregehalt des nicht unter Luftausschluß destillierten Acroleins.

Dieser Art ist auch das hier verwendete Acrolein; seine Polymerisation unter dem Einfluß des basischen Komplexes wird durch Magnesiumacrylat verzögert sein.
Zur Einhaltung konstanter Bedingungen wurde stets das längere Zeit über Na_2SO_4 getrocknete Acrolein unmittelbar vor der Kondensation über eine 1m-Füllkörperkolonne fraktioniert. Der Siedepunkt der durchschnittlich zu 60% aufgefangenen Hauptmenge liegt um 1-2° unter dem Literaturwert. 20% wurden als Vorlauf entfernt, weitere 20% als Rückstand belassen. Im Rückstand befinden sich die Oxydationsprodukte (Acrylsäuren),

Hydratisierungsprodukte und höhersiedende Synthese-Nebenprodukte neben Polymerisaten.

Acrolein

technisch | technisch, fraktioniert

Abb.1

Die leicht flüchtigen Verunreinigungen werden jedoch auf diese Weise nicht entfernt. Das Gaschromatogramm zeigt vor und nach der Fraktionierung einen "Vorpeak" und eine "Schulter".

b) Magnesiumditetramethoxyborat

Verbindungen aus Alkali- und Erdalkalialkoholaten sind von Meerwein erstmals in großer Zahl hergestellt und untersucht worden [23]. Die Beständigkeit dieser Komplexe ist um so grösser, je größer der Unterschied im elektrochemischen Charakter der beiden addierten Alkoxyde ist. Darüberhinaus hängt sie in höhem Maße von der Natur der Alkoxygruppen ab.
Manche Aluminiumkomplexe, z.B. $Mg\left[Al(OC_2H_5)_4\right]_2$, $Mg\left[Al(i\text{-}OC_3H_7)_4\right]_2$ lassen sich unzersetzt destillieren. Alkali- und Erdalkali-Borkomplexe spalten sich bei Temperaturen von 100-300° im Vakuum in Alkoholat und Borsäureester auf [24]. Ebenso auffallend ist das Verhalten in Lösung. Die Alkoholatkomplexe des Aluminiums und des Bors lösen sich spielend in Alkoholen und Tetrahydrofuran, diejenigen des Aluminiums, z.B. $Mg\left[Al(OC_2H_5)_4\right]_2$ auch in Benzol und Petroläther.
Diese auffallende Löslichkeit und Flüchtigkeit der Komplexe des Aluminiums zeigen, daß sie stärker homöopolar gebaut sein müssen als diejenigen des Bors, also Pseudosalze darstellen [25].

Die starke koordinative Bindung zwischen Bor, Aluminium und

Alkoxyl zeigt sich auch im Lösungszustand. Die komplexen Alkali-Bor- und Alkali-Aluminiumalkoholate lösen sich in absoluten Alkoholen mit neutraler Reaktion (Thymolphthalein). Eine Dissoziation nach

$$Na\left[B(OR)_4\right] \rightleftharpoons NaOR + B(OR)_3$$

scheint also nicht einzutreten. Damit stimmt das Ausbleiben der alkoholatkatalysierten Menthoninversion sowie der Reaktion mit Methyljodid überein [26]. Die Komplexe höherer Alkohole sind jedoch zunehmend alkoholytisch gespalten, wofür Meerwein ihre Acidität verantwortlich macht.

Frisch dargestellter $Mg\left[B(OCH_3)_4\right]_2$-Komplex reagiert in konzentrierter Methanollösung (2g/10ml) alkalisch gegenüber Phenolphthalein. Ein geringer Wasserzusatz bewirkt Entfärbung. Verwendet man längere Zeit aufbewahrten Komplex, so tritt die Rotfärbung des Phenolphthaleins gar nicht erst auf. Erst bei einem höheren Wassergehalt von ca.20% reagiert die Lösung wieder alkalisch.

Der Grund für diese Erscheinungen wird in einem geringen Gehalt von Magnesiummethylat im Komplex zu suchen sein, das die erste Rotfärbung verursacht. Bei Wasserzusatz - oder Feuchtigkeitszutritt zum festen Komplex - wird zunächst das Methylat unter Bildung von Magnesiumhydroxyd zersetzt. Erst bei weiterer Verdünnung mit Wasser vermag das Magnesiumhydroxyd zu dissoziieren und Phenolphthalein wiederum zu färben, gleichzeitig wird dabei der Komplex zersetzt.

Eine einfache Hydrolyse unter Bildung von Hydroxylionen

$$Mg\left[B(OCH_3)_4\right]_2 + H_2O \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2\,OH^- + B(OCH_3)_3 + 2\,CH_3OH$$

scheint also erst bei erheblichem Wassergehalt einzutreten. Wenig Wasser wird möglicherweise in den Komplex eingebaut oder es ist erst eine gewisse Wasserkonzentration für die Dissoziation des Magnesiumhydroxyds nötig.

Nach dieser Erklärung der Alkalitätserscheinungen besitzt der Komplex in konzentrierter Methanollösung einen pH-Wert nicht über 8.

Die beim starken Verdünnen der farblosen, konzentrierten Lösung mit Methanol auftretende, gerade erkennbare Phenolphthaleinfärbung dürfte auf einen zunehmenden Methylatgehalt auf Grund

des Solvolysegleichgewichts

$$[B(OCH_3)_4]^- \rightleftharpoons B(OCH_3)_3 + OCH_3^-$$

zurückzuführen sein.

Aus der Reaktion des Komplexes in Methanollösung gegenüber Phenolphthalein läßt sich also seine Qualität beurteilen. Für die kondensierenden Eigenschaften scheinen derartige Unterschiede aber belanglos zu sein.

3. Zwischenstufen des 2-Methoxymethylpenten-(4)-diol-(1,3)-acrylats-(1)

Bei der Kondensation des Acroleins mit Magnesiumditetramethoxyborat wurden zwei Zwischenstufen der Glykolesterbildung isoliert.

a) 3-Methoxypropionaldehyd

Die Anlagerung von Methanol an Acrolein ist bekannt; sie ist mit Hilfe von Natriummethylat Gegenstand eines IG-Farben-Patents [27]. Die Verwendung dieses Katalysators soll die bei saurer Katalyse übliche Acetalisierung ausschließen. Nach dieser Vorschrift ließ sich aber infolge vollständiger Verharzung kein 3-Methoxypropanal gewinnen. Schulz und Wagner [16] stellten den Aldehyd erstmals rein auf folgendem Wege dar:

$$CH_2 = CH - CHO + 3\,CH_3OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3O - CH_2 - CH_2 - CH\langle^{OCH_3}_{OCH_3}$$

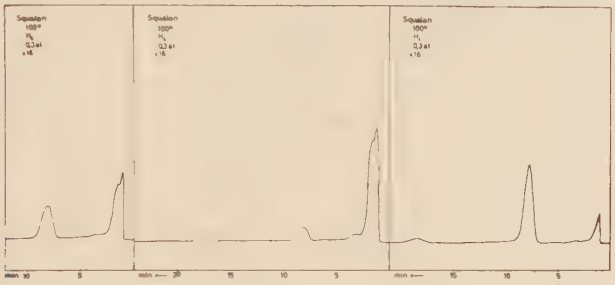
$$CH_3O - CH_2 - CH_2 - CH\langle^{OCH_3}_{OCH_3} \xrightarrow[\text{azeotrop. Destill.}]{\text{Oxalsäure}} \underset{\text{Sdp.}122^\circ}{CH_3O - CH_2 - CH_2 - CHO} + 2CH_3OH$$

Es werden azeotrope Gemische aus Methanol, Aldehyd, Wasser und Acetal erhalten, aus denen durch mehrfache Fraktionierung der Aldehyd gewonnen werden kann. Der so dargestellte Aldehyd diente im folgenden als Vergleichssubstanz.

Zur Prüfung, ob bei der Kondensation des Acroleins das 3-Methoxypropanal entsteht, wurde der gesamte Äther und Vorlauf eines 4-molaren Ansatzes im Vakuum - zur Schonung der Hauptprodukte - abgezogen und die erhaltene Lösung anschließend destilliert. Die so gewonnene Hauptfraktion wurde nach 10 Tagen wiederum destilliert: Der ursprüngliche Siedebereich 92-105° zeigt Veränderungen derart, daß jetzt zwei Fraktionen mit den Siedepunkten 92-125° und 144° erhalten werden. Diese Siedepunktsänderung ist wohl auf Acetalbildung zurückzuführen; die erste Destillation brachte ein Gemisch aus Methanol, Wasser und Aldehyd, welches beim Stehen zu einem Teil das bei 145° siedende 3-Methoxypropionacetal bildete.

Der Siedebereich 91-125° wurde frisch zum gaschromatographischen Vergleich mit authentischem Aldehyd verwendet:

Mischung aus a)+b) a)Vorlauf-Aldehyd b)authentischer Aldehyd



Retentionszeit (min)	8,5	8,3	8,3

Abb.2

Beide Präparate enthalten mindestens zwei gleiche Verbindungen, von denen die zuerst erscheinende Methanol darstellt. Der Abfall des Methanol-Peaks läßt darauf schließen, daß leichtflüchtige Zersetzungsprodukte, möglicherweise auch Methanol aus dem Acetal, entstanden sind. Der zweite Peak muß vom 3-Methoxypropanal herrühren.

Die Aufbereitung eines weiteren Ansatzes und die Gaschromatographie des erhaltenen Verlaufs an einer anderen Säule brachte dasselbe Ergebnis.

Die Gemische aus Methanol und Aldehyd wurden nun gaschromatographisch getrennt und die Aldehydfraktionen durch ihr IR-Spektrum verglichen [28].

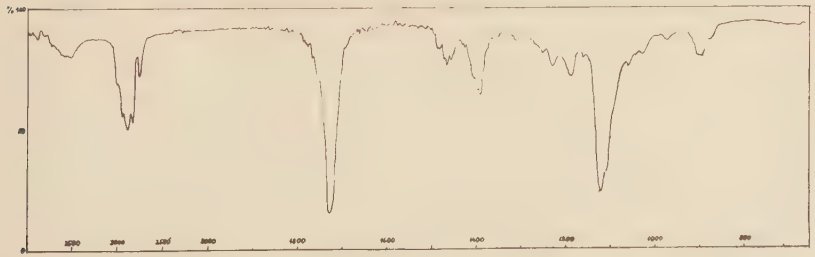


Abb.3: IR-Spektrum des 3-Methoxypropanals aus dem Vorlauf

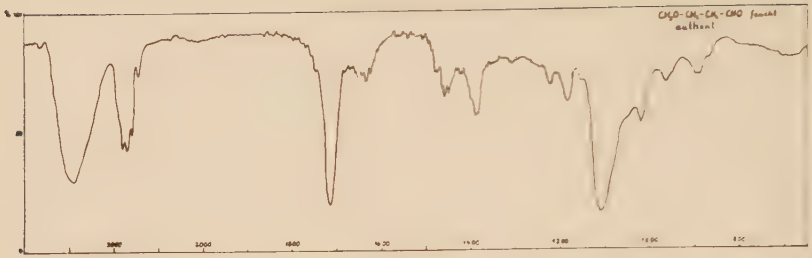


Abb.4: IR-Spektrum authentischen 3-Methoxypropanals

Die Banden bei 3500, 1650 und 1023 cm^{-1} sind Schwingungen des Wassers. Die übrigen Banden zeigen in beiden Spektren vollkommene Übereinstimmung.
Die Carbonylgruppe gesättigter Aldehyce wird durch die Bande bei 1720 cm^{-1} und die CH-Schwingungen der Aldehydgruppe bei 1720 cm^{-1} angezeigt. Die Methoxylgruppe ist die Ursache der Schwingungen bei 1114 cm^{-1}. Bis auf die bei 892-960 liegenden können für alle Banden Zuordnungen getroffen werden.

Beide Aldehyde bilden gelbe, bei 151° schmelzende 2,4-Dinitrophenylhydrazone.

b) 2-Methoxymethyl-pentadien-(2,4)-al-(1)

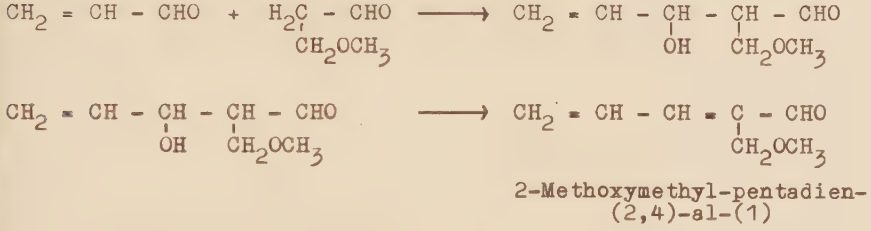
Bei jeder Kondensation von Acrolein läßt sich eine Verbindung von aldolähnlichem Charakter isolieren. Sie erscheint als gelber, beizender Vorlauf bei der Fraktionierung des Kondensationsprodukts in einer Menge von 3-5%. Wie entsprechende Versuche zeigen (S.44), wird ihre Entstehung durch die Gegenwart von Wasser begünstigt oder überhaupt erst ermöglicht.

Die starke Neigung dieser Verbindung zur Verharzung zeigt sich darin, daß sie in 1-2 Tagen eine gelbe Gallerte wird. Äther und Methanol bewirken Ausfällung des Polykondensats. Bei Zugabe von Hydrochinon und kalter Lagerung bleibt die Verbindung 4 Wochen dünnflüssig und ohne Destillationsrückstand.

Tetranitromethan wird gelb, fuchsinschweflige Säure violett gefärbt. Die Oxydation mit alkalischem Silberoxyd bringt eine bald verharzende Flüssigkeit, in der sich zwei Säuren papierchromatographisch nachweisen lassen. Bernhauer und Irrgang ge-

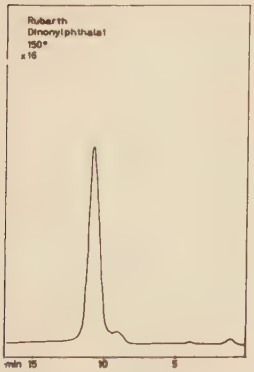
wannen auf diese Weise aus Polyenalen die zugehörigen Säuren [18].

Die Eigenschaften und analytischen Daten dieser Verbindung sind verständlich, wenn sie als Aldolisierungsprodukt eines Moleküls 3-Methoxypropionaldehyd mit einem Molekül Acrolein aufgefaßt und der übliche, leicht erfolgende Übergang des Aldols in die dehydratisierte Form eines konjugierten Dienals angenommen wird:



2-Methoxymethyl-pentadien-(2,4)-al-(1)

Es ist durch Gaschromatographie nicht feststellbar, ob wasserhaltiger ungesättigter Aldehyd oder Aldol vorliegt, denn das Aldol gibt infolge Dehydratisierung an der Säule dieselben Peaks wie der ungesättigte Aldehyd. Die gleiche Dehydratation dürfte auch in der Kieselgel-Schicht der Dünnschichtplatten erfolgen.



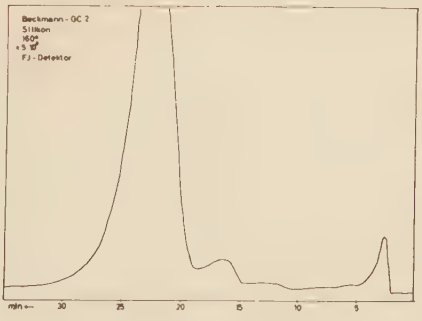
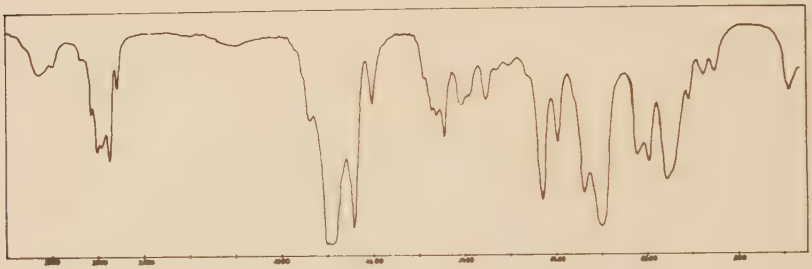


Abb.5 Gaschromatogramme des Dienals Abb.6

Diese Gaschromatogramme lassen sich dünnschichtchromatographisch bestätigen, indem vor dem Hauptfleck noch ein wesentlich schwächerer auftritt (Abb.13, S.32). Aus dem Gaschroma-

togramm an der Silikonsäule ist ersichtlich, daß der Aldehyd noch geringe Mengen von Verunreinigungen niedrigeren Siedepunkts enthält. Deshalb wurde er mehrmals destilliert und dabei nur die höher siedenden Anteile wiederverwendet. So lassen sich wohl alle übrigen, nicht aber der der Hauptsubstanz nahegelegene Peak bzw. Fleck entfernen. Die Analyse ist unverändert. Im Gegensatz zum Aldehyd selbst zeigt sein nach dem Umkristallisieren in dunkelvioletten Kristallen anfallendes 2,4-Dinitrophenylhydrazon die richtige Analyse.

Auch durch das IR-Spektrum läßt sich der ungesättigte Aldehyd nachweisen:



Die Hydroxylbande bei 3550 cm^{-1} zeigt OH-Streckschwingungen an, wahrscheinlich enthält das Dienal noch ein wenig Aldol. Die Breite und Lage der OH-Bande zeugt von innermolekularen H-Bindungen. Die CH_3-, CH_2-, CH-Streckschwingungen finden sich zwischen 3090 und 2820 cm^{-1}. Sie sind etwas verschoben und lassen sich deshalb nicht genau zuordnen. Die C=C-Streckschwingungen liegen bei Konjugation mit C=O oder C=C nahe 1600 cm^{-1} und zwar tritt bei C=C-Konjugation eine Aufspaltung und starke Intensitätszunahme ein. Die aufgespaltenen Banden haben meistens einen Abstand von 30 cm^{-1}. Diesen Forderungen genügen die Banden bei 1629 und 1595 cm^{-1}. Die Carbonylbande liegt wie die anderer $\alpha\beta,\gamma\delta$ -ungesättigter Aldehyde bei 1705 cm^{-1}. Als eine für Polyenaldehyde charakteristische Schwingung gilt diejenige bei 1440 cm^{-1} [29]. Das Vorliegen der C-O-C-Struktur ist durch die starke Bande bei 1096 cm^{-1} gesichert. Sie ist in Übereinstimmung mit der allgemeinen Erfahrung [28] nicht durch die Allylstellung verschoben. Wie schon die CH-Streckschwingungen im Bereich um 3000 cm^{-1}, so lassen sich auch die

Schwingungen 989-846 cm^{-1} schlecht zuordnen, da es sich wohl um C-H-Deformationsschwingungen handelt. Die Deutung dieser Banden zur Feststellung verschiedener C=C-Doppelbindungsstrukturen ist wohl bei Alkenen, nicht jedoch bei Polyenaldehyden möglich.

Gesättigter Aldehyd (2-Methoxypentanal-(1))

Zur Darstellung des gesättigten Aldehyds wurde mit Palladium auf Tierkohle hydriert. Dabei entsteht unter Aufnahme von 93% der Theorie an Wasserstoff das 2-Methoxymethyl-pentanal-(1):

$$CH_2 = CH - CH = \underset{\displaystyle CH_2OCH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CHO \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_2OCH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CHO$$

Die Hydrierung gelingt nur, wenn ganz frisch destillierter oder durch Hydrochinonzusatz stabilisierter Aldehyd verwendet wird, andernfalls inaktiviert das Polykondensat den Katalysator. Die Gewinnung des Aldehyds kann nicht durch einfaches Abdestillieren des Lösungsmittels erfolgen, da er besonders gegen Ende der Destillation fast vollständig mit übergeht. Es wurde daher versucht, durch Zugabe von p-Toluolsulfosäure zu der methanolischen Aldehydlösung das Methylacetal herzustellen. Die Aufarbeitung brachte eine farblose, klare Flüssigkeit. Das Gaschromatogramm zeigt vorwiegend zwei Substanzen an:

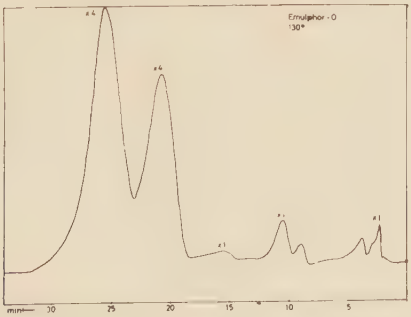


Abb.8

Sie wurden in präparativer Menge auf die gleiche Weise getrennt und durch ihr IR-Spektrum als Acetal und Aldehyd, letztere Verbindung auch durch die Analyse, bestätigt.

Aus dem nach der Hydrierung abdestillierten Methanol ließ sich ein rotes, in großen Nadeln kristallisierendes 2,4-DNP fällen.

Seine Analyse steht in Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert.

Spektren:

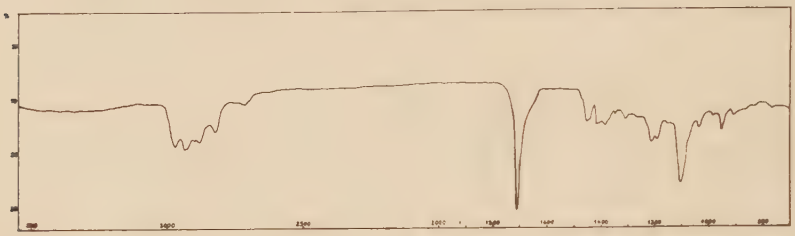


Abb.9: IR-Spektrum des 2-Methoxymethyl-pentanals-(1)

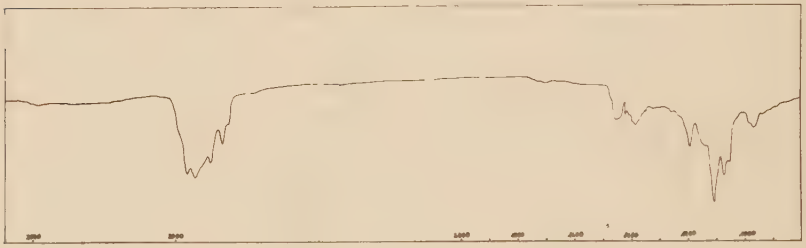


Abb.10: IR-Spektrum des 2-Methoxymethyl-pentanal-(1)-methylacetals

Die Carbonylgruppe des Aldehyds läßt sich durch die C=O-Schwingungen bei 1720 cm^{-1} und die zugehörigen CH-Streckschwingungen bei 2720 cm^{-1} nachweisen, die Methoxylgruppe durch die Bande bei 1100 cm^{-1}.
Das Spektrum des Acetals zeigt keine Carbonylbanden, wohl aber diejenige der Methoxylgruppe bei 1110 cm^{-1}. Im Bereich der CH-Streck- und Deformationsschwingungen treten ähnliche Banden auf wie beim Aldehyd. Das Acetal zeigt aber eine größere Anzahl von CO-Deformationsschwingungen.

Folgende drei Spektren zeigen Ähnlichkeit:

3-Methoxypropanal	2-Methoxymethyl-pentanal-(1)	2-Methoxymethylpentanal-(1)-methylacetal
1450 cm^{-1}	1450 cm^{-1}	1450 cm^{-1}
1410 "	1420 "	1420 "
1390 "	1390 "	1380 "
1230 "	1210 "	--
1190 "	1190 "	1190 "
1120 "	1100 "	1110 "
1060 "	1070 "	1070 "
1023 "	1035 "	1050 "
970 "	950 "	960 "

Diese auffallende Übereinstimmung der Spektren in einem besonders strukturempfindlichen Bereich spricht für die strukturelle Ähnlichkeit der untersuchten Moleküle.

Diese Ergebnisse sichern die Struktur auch des ungesättigten Aldehyds. Zur Erklärung der 1%igen C-Wert-Differenz des ungesättigten Aldehyds kann entweder eine geringe Menge verbliebenes Aldol oder eine Verbindung der Formel

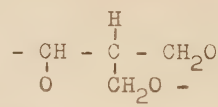
$$CH_2 = CH - CH = \underset{\displaystyle CH_2OH}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CHO$$

herangezogen werden. Sie entsteht, wenn statt Methanol im ersten Schritt der Reaktion Wasser an das Acrolein angelagert wird. Aus Gas- und Dünnschichtchromatogrammen läßt sich ein Gehalt von etwa 5% ermitteln. Beide Verbindungen erklären die OH-Bande im IR-Spektrum des ungesättigten Aldehyds.
Sowohl bei der Hydrierung wie bei der Reduktion des gesättigten und ungesättigten Aldehyds mit $NaBH_4$ entstehen dünnschichtchromatographisch einheitliche Verbindungen.

4. Strukturbeweis von 2-Methoxymethylpenten-diol-(1,3)-acrylat-(1)

Die Aufklärung der Struktur gesättigter 1,3-Glykolester ist nach der Arbeit von Brauchbar und Kohn über Isobutyraldehyd nur noch von Braun und Manz [10] vertieft worden.
Sie stützt sich insbesondere auf die Verseifung, die stets ein Glykol und eine Monocarbonsäure des eingesetzten Aldehyds brachte. Die Gegenwart einer Alkoholgruppe wurde durch Acetylierung und Wasserabspaltung zu einem ungesättigten Glykolester bewiesen. Mit PCl_3 kann die OH-Gruppe gegen Cl ausgetauscht und der ungesättigte Glykolester hergestellt werden. Die Oxydation schließlich brachte einen Ketoester und damit den Beweis, daß die OH-Gruppe an sekundär gebundenem Kohlenstoff steht. Auch wurden Beweise für die Verzweigung und die 1,3-Stellung der OH-Gruppen aus der Oxydation gewonnen.

Im Acrolein-Kondensat müssen sich zusätzlich noch die Methoxylgruppe und zwei Doppelbindungen nachweisen lassen. Dies bedeutet gegenüber den Glykolestern gesättigter Aldehyde den Gewinn zusätzlicher Nachweismöglichkeiten, andererseits aber auch die Gefahr von Nebenreaktionen beim Abbau. Deshalb wurden die meisten Reaktionen am hydrierten Produkt vorgenommen. Dieses unterscheidet sich von den Glykolestern geradkettiger, gesättigter Aldehyde nur durch den Einfluß der Methoxylgruppe auf das tertiäre C-Atom, das einen hohen Symmetriegrad aufweist:



Sein H-Atom wird deshalb zu elektrophilen Austauschreaktionen befähigt sein.

Analytische Daten:

Die Glykolesterfraktionen des Acroleins wiesen stets einen um durchschnittlich 0,8% zu tiefen C-Wert auf.
Die Methoxylbestimmung gab andererseits einen um 0,7% zu hohen CH_3O-Gehalt an.
Die Hydrierung blieb nach Aufnahme von 96% des für 2 Doppel-

bindungen berechneten Wasserstoffvolumens stehen.
Das Molekulargewicht liegt bei Extrapolation auf die Einwaage-Konzentration C = O sehr nahe dem berechneten Wert 200,2.

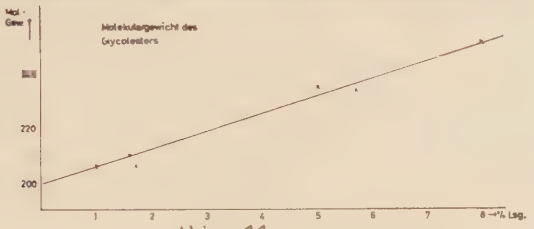
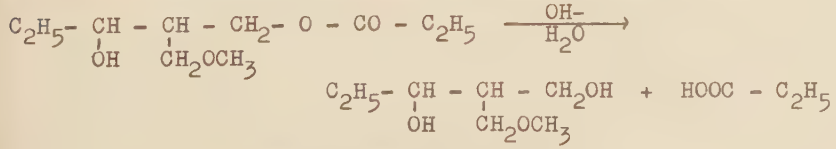


Abb. 11

Die Zerewitinoff-Bestimmung zeigt ein acides Wasserstoffatom an. Als Ursache für diese Abweichungen von den theoretischen Werten ist eine Verbindung anzusehen, welche ein flockiges, braunes 2,4-Dinitrophenylhydrazon ausfällt. Die in der Literatur [30] beschriebene Oxydation von Allylalkohol-Derivaten durch die 2,4-DNP-Reagenzlösung kann nur die Ausfällung aus dem ungesättigten Ester erklären. Der hydrierte Ester gibt jedoch auch diese Fällung. Wird die Carbonylverbindung mit Girard-Reagenz aus dem Glykolester abgetrennt, so liegen die gefundenen C,H-Werte den theoretischen näher. Sie scheint also noch nicht vollständig abgetrennt worden zu sein. Ihre quantitative Erfassung ergab einen Gehalt von ca. 4% bei einem angenommenen Molekulargewicht von 200.
Eine geringe Menge Ester nimmt nach etwa 6 Monaten Lagerung an der Luft gallertig-klebrige Konsistenz an.

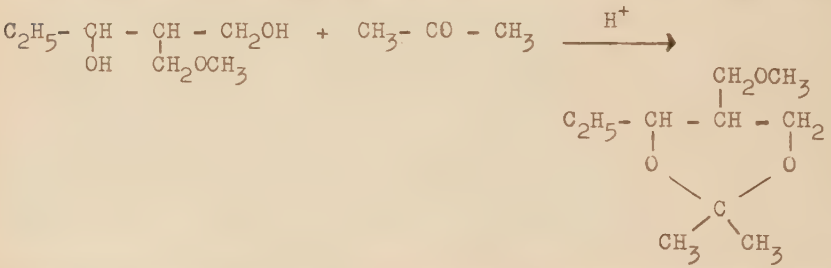
a) Verseifung des hydrierten Glykolesters, das gesättigte Glykol.

Die Verseifung des hydrierten Glykolesters führt zum Glykol und zur Propionsäure. Das Glykol entsteht in 82% der theoretischen Ausbeute als farbloser, hygroskopischer Sirup:

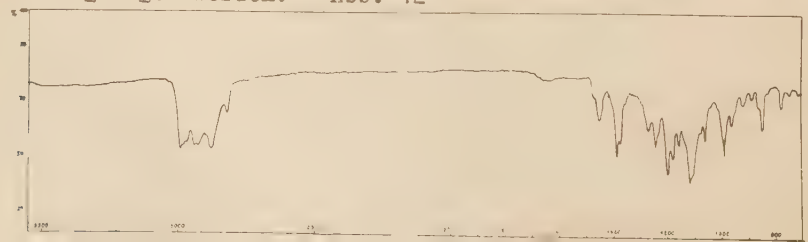


2-Methoxymethyl-pentan-diol-(1,3)

Diese Verbindung ergab eine richtige Analyse.
3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin reagiert mit dem Glykol unter Erwärmen; beim Verdünnen mit Wasser fällt ein Öl aus, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.
Die Molekulargewichtsbestimmung des Glykols ergab in Benzol zu hohe, in Wasser etwas zu tiefe Werte.
Mit Hilfe der Zerewitinoff-Bestimmung lassen sich zwei aktive Wasserstoffatome nachweisen.
Die zwei Hydroxylgruppen können sich in verschiedenen Stellungen zueinander befinden. Ein Merkmal der 1,3- und 1,2-Stellung ist es, daß bei Gegenwart saurer Katalysatoren mit Ketonen, allen voran mit Aceton, cyclische Ketale gebildet werden 31). Eine große Zahl ähnlich gebauter 1,3-Diole geben diese Reaktion sehr glatt. Durch die Bildung eines solchen cyclischen Ketals ist die 1,3- oder 1,2-Stellung der OH-Gruppen bewiesen. Das Ergebnis der Oxydation mit Perjodsäure schließt aber die Möglichkeit benachbarter OH-Gruppen aus, denn es wird kein Formaldehyd abgespalten. Es muß also ein 1,3 Glykol vorliegen.



Dieses Ketal entstand zu 80% der theoretischen Ausbeute. Beim Stehen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung fällt das Hydrazon des Acetons aus. Kaliumpermanganat und Brom werden nicht entfärbt, sodaß eine Dehydratation unter Bildung von C-C-Doppelbindungen nicht eingetreten sein kann.
Das Gaschromatogramm an einer 4m-Polyäthylenglycolsäure schließt Verunreinigungen aus.
Aus dem IR-Spektrum können Hinweise auf das Vorliegen eines Ketals gezogen werden: Abb. 12



Das Spektrum zeigt als charakteristische Bande die der Methoxylgruppe bei 1110 cm^{-1}. Die Schwingungen bei 2820 cm^{-1} sollen für die an Sauerstoffatomen hängenden CH_2-Gruppen in Acetalen charakteristisch sein und können wohl auch auf die entsprechenden Gruppen im Ketal zurückgeführt werden. Über den mit vielen Banden auftretenden Bereich von 1200-1000 cm^{-1} gibt es keine eindeutigen Aussagen, insbesondere ist eine Ringbildung im Acetal nicht feststellbar. Nach Bergmann und Pinchas [32] erscheinen im IR-Spektrum von Ketalen mit der Struktur -C-O-C-O-C- vier Banden zwischen 1000 und 1200 cm^{-1}. Auch wurde bei dieser Struktur ein starkes Dublett zwischen 1140-1080 cm^{-1} gefunden [33].

b) Hydrogenolyse des unges. Glykolesters, das unges. Glykol.

Zur Gewinnung des ungesättigten Glykols wurde von Maurer der ungesättigte Glykolester verseift und dabei ein Glykol vom 2,85-fachen Molekulargewicht und zu hohem C-Gehalt erhalten. Aus diesem Grunde erschien die Hydrogenolyse mit $LiAlH_4$ günstiger. Sie vollzieht sich nach der Gleichung

$$2\ R\text{-}COOR' + LiAlH_4 \longrightarrow (R\text{-}CH_2O)_2(R'O)_2LiAl \xrightarrow{H_2O +}$$

$$2\ R\text{-}CH_2OH + 2\ R'OH + LiAlO_2$$

Unter Hydridwanderung an die aufgerichtete Carbonyldoppelbindung und Austausch eines Alkoxylanions gegen ein Hydridion entsteht der Zwischenkomplex I:

$$R\text{-}\underset{\displaystyle R'\text{-}O}{\overset{\displaystyle |}{C}}\text{-}O + H\text{-}AlH_3 \longrightarrow R\text{-}\underset{\displaystyle R'\text{-}O}{\overset{\displaystyle H\ |}{C}}\text{-}O\text{-}AlH_3$$

$$\longrightarrow R\text{-}\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H\ |}{C}}\text{-}O\text{-}AlH_2\text{-}OR' \qquad I$$

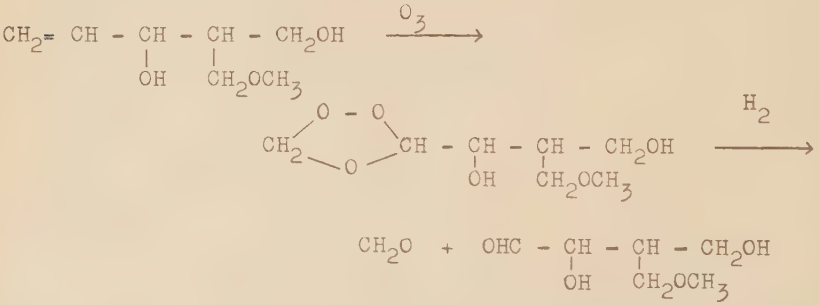
Dieser Komplex vermag ein weiteres Molekül Ester zu reduzieren. Die Weiterhydrierung ungesättigter Ester zu gesättigten Estern tritt nur bei aromatischer Konjugation, z.B. im Zimtsäureester ein [34].

Das ungesättigte Glykol ließ sich in 85,6% Ausbeute auf diesem Wege gewinnen. Es ist dünnschichtchromatographisch einheitlich und gibt die richtige Analyse.

Daß Maurer den 2,85-fachen Wert für das Molekulargewicht gefunden hat, ist wohl auf die starke Assoziation des Glykols in Benzol, die noch durch hohe Einwaagekonzentration bei der Bestimmung gefördert wurde, zurückzuführen.

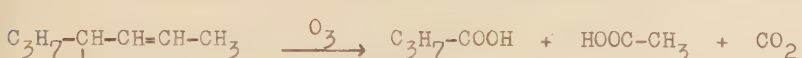
c) Ozonisierung des ungesättigten Glykols.

Der Glykolester besitzt zwei endständige C-C-Doppelbindungen, von denen eine durch die Isolierung der Propionsäure nach der Hydrierung bewiesen ist. Die andere Doppelbindung kann jedoch auch in umgelagerter Form existieren, da sie mit der benachbarten OH-Gruppe das labile Allylsystem aufweist und somit leicht wandern kann. Hierfür besteht die Gefahr besonders bei der Zersetzung des Reaktionskomplexes.
Die endständige Natur der zweiten Doppelbindung ist bewiesen, wenn sich durch Ozonisierung und nachfolgende Hydrierung des ungesättigten Glykols Formaldehyd nachweisen läßt:



Die Ozonisierung in frisch synthetisiertem, aldehydfreiem Essigester gelang nur bei Anwendung angereicherten Ozons einwandfrei. Trotzdem verlief sie im Sinne der gewünschten Reaktion unvollständig, denn bei der Hydrierung wurden nur 46,5% des theoretischen Wasserstoffvolumens aufgenommen. Aus dem nach der Hydrierung überdestillierten Essigester ließen sich aber - unter Berücksichtigung des 46,5%igen Wasserstoffverbrauchs - 87% des zu erwartenden Formaldehyds mit Dimedon fällen. Der verbliebene Destillationsrückstand gibt mit fuchsinschwefliger Säure sofort Rotfärbung. Damit ist ausgeschlossen, daß am C_4-Atom des Glykols eine Verzweigung der Kette vorliegt, denn nur die Struktur =CH- läßt bei der Ozonisierung Aldehyde entstehen.
Der Grund für die unvollständige Ozonidbildung ist in der

"anomalen Ozonidspaltung" zu finden, die bei der Ozonisierung von Verbindungen mit starken Elektronendonatoren, insbesondere der OH-Gruppe in Allylstellung auftritt. So gibt die Ozonisierung von n-Hepten-2-ol-4 50% Buttersäure und 50% Essigsäure [35]:



Im vorliegenden Fall verlaufen also die normale und die anormale Ozonisierung nebeneinander. Außer den erwarteten Aldehyden können so Ameisensäure, CO_2, und der Monoäther der Dihydroxymethylessigsäure entstehen:

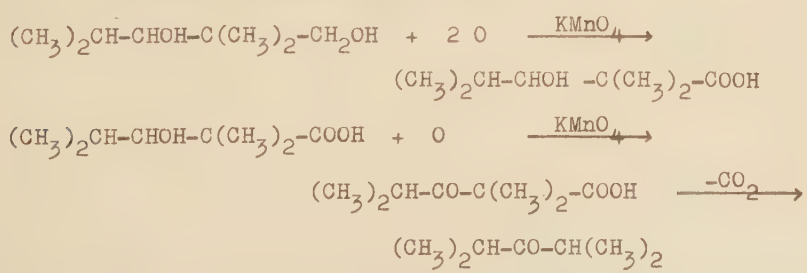
Diese Spaltprodukte wurden nicht untersucht.

d) Oxydation des hydrierten Glykolesters und Glykols.

Brauchbar und Kohn [5] oxydierten ihren trimeren Isobutyraldehyd mit saurem Kaliumpermanganat während 8-14 Tagen und gelangten dabei zu dem entsprechenden Ketoester,

$$(CH_3)_2CH\text{-}CO\text{-}C(CH_3)_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH(CH_3)_2$$

Isobuttersäure und einem höher siedenden Oxydationsprodukt. A. Franke [4] unterwarf das zugehörige Glykol der Oxydation mit $KMnO_4$ und erhielt die β-Hydrooxysäure, die er durch weitere Oxydation in Diisopropyketon überführte:



Die Oxydation des trimeren Butanals mit CrO_3 in Eisessig führte

zum Ketoester sowie einem α-Diketon [10]:

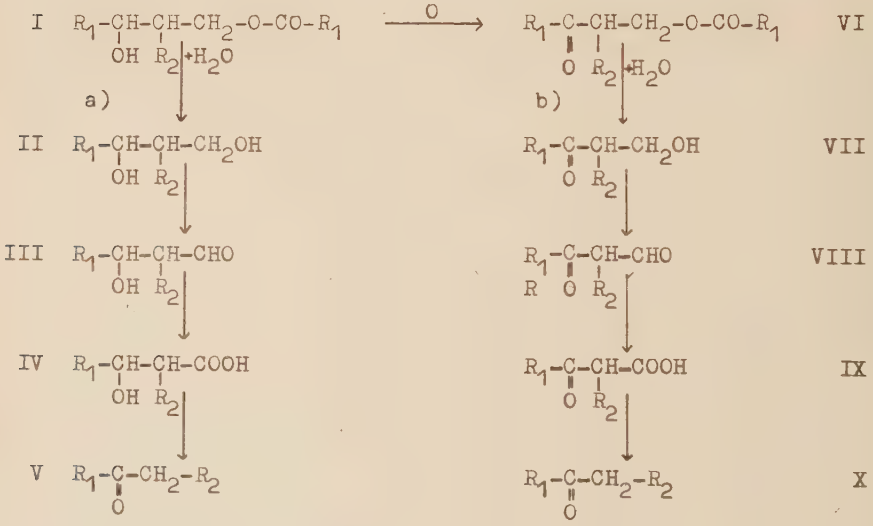
$$C_3H_7\text{-}CHOH\text{-}CH(C_2H_5)\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_3H_7 \xrightarrow{CrO_3}$$
$$C_3H_7\text{-}CO\text{-}CH(C_2H_5)\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_3H_7$$
$$+\ C_3H_7\text{-}CO\text{-}CO\text{-}C_2H_5$$

Die Oxydation des zugehörigen Glykols brachte ausschließlich dasselbe Diketon zum Vorschein.
Die Oxydation der Glykolester führt also in erster Stufe stets zum Ketoester. Ist die Möglichkeit der Verseifung durch wässriges Reaktionsmedium gegeben, so ist mit der Bildung

a) des 1,3-Diols (II) aus überschüssigem Glykolester und

b) eines Ketoalkohols (VI) aus dem gebildeten Ketoester

zu rechnen. Beide Verbindungen lassen sich weiter zu einer β-Ketosäure oxydieren, durch deren Decarboxylierung ein und dasselbe Keton entsteht:



Im Falle des vorliegenden Esters ist: $R_1 = C_2H_5$

$R_2 = CH_2OCH_3$

Bei der Oxydation in Eisessig ist die Verseifung nicht möglich, ein weiterer Angriff des Oxydationsmittels kann nur am Ketoestermolekül selbst erfolgen. Zur oxydativen Spaltung stehen am tertiären C-Atom drei Bindungen zur Verfügung:

$$R_1\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}\overset{1)}{CH}\text{-}\overset{3)}{CH_2}\text{-}O\text{-}CO\text{-}R_1$$
$$\overset{2)}{R_2}$$

Die Bindungen stehen im wesentlichen unter dem elektronegativen Einfluß 1. der Carbonyl-, 2. der Methoxyl- und 3. der Estergruppe. Wenn R_2 eine Alkylgruppe ist, wird die Bindung 3) oxydativ gesplaten, es entsteht das Diketon R_1-CO-CO-R_2 XI. Bei der Aufspaltung der Bindung

1) entsteht ein Ketolester, im Falle der Bindung
2) ein 2,3-Diketo-ol-(1)-Ester.

Diese zwei Produkte wurden bisher nicht isoliert.

Die mit Chromsäure durchgeführten Versuche zeigen, daß es schwierig ist, die Oxydation auf der Stufe des Ketoesters anzuhalten. Die Einführung eines Hydroxymethyl- statt eines Alkylrestes muß die Weiteroxydation des Ketoesters erleichtern. Stets war die Ausbeute an Neutralstoffen gering, was darauf deutet, daß in hohem Maße Säuren entstanden sind. Andererseits wurde viel Ausgangsmaterial zurückgewonnen.
Bei der Oxydation des hydrierten Glykolesters mit CrO_3 in Eisessig (1,6-facher Überschuß) wurden 56% neutral reagierende Stoffe extrahiert. Es erwies sich jedoch, daß das Gemisch zum größten Teil aus Glykolester bestand. Der Vorlauf gab sofort eine Fällung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, nicht jedoch ein angefallener Nachlauf. Sämtliche Destillate gaben keine Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure;die Carbonylfunktion entstammt also nicht einer primären Alkoholgruppe.
Da eine destillative Auftrennung wegen der geringen Mengen nicht in Frage kam, wurden die Carbonylverbindungen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin gefällt und nachfolgend durch Umkristallisieren und Chromatographieren gereinigt. Auf diese Weise wurde ein rotes Hydrazon gewonnen, welches dem Ketoester naheliegende C,H-Werte aufwies, aber im Stickstoffgehalt um 2% zu hoch lag. Gute Übereinstimmung in den Analysenwerten zeigt dagegen ein weiteres, gelbes Hydrazon einer Carbonylverbindung mit folgender Formel:

$$C_2H_5 - CO - CO - CH_2 - OCH_3$$

Es stellt das Diketon XI dar.

Die Gewinnung des Ketoesters gelang schließlich durch ganz langsame Oxydation einer größeren Menge Glykolesters während 20 Std.; das Diketon wurde hierbei nicht gefunden. Die Ausbeuten betrugen auch hier wieder nur 8,3% Vorlauf, 37% Glykolester und 6% Nachlauf. Bei mehrmaliger Destillation des - dünnschichtchromato-

graphisch - glykolesterfreien Vorlaufs wurde von den zuletzt siedenden Anteilen die Analyse des Ketoesters erhalten. Die vorher aufgefangenen Tropfen gaben wiederum ein rotes DNP, in welchem sich dünnschichtchromatographisch zwei Hydrazone nachweisen ließen. Durch Umkristallisieren gelang die Trennung der beiden Flecke. Dabei entstand eine kristalline und eine nicht kristalline Substanz. Beide gaben aber dieselben Analysen, es handelt sich also wohl um Isomere. Die C-, H-, N-Werte stimmten aber mit den für den Ketoester berechneten nicht überein. Sie wurden wiederholt bei den Vorlauf-DNP's verschiedener Oxydationen gefunden und auch, wenn das Roh-DNP auf Dünnschichtplatten von Verunreinigungen getrennt, abgeschabt, extrahiert und dann analysiert wurde. Es kann also kaum ein Gemisch vorliegen. Verseifungsprodukte des Ketoesters können zur Erklärung nicht herangezogen werden, weil sie immer ganz andere Analysenwerte aufweisen.

Auch A.Hoffmann [2] konnte aus dem entsprechenden Oxydationsprodukt des trimeren Butanals ein wohlkristallines DNP fällen, aber keine erklärbare Analyse davon erhalten.

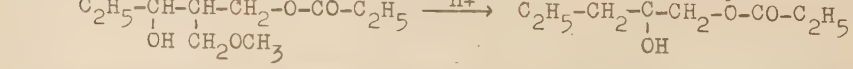
Das Dünnschichtchromatogramm zeigt, daß sich außer dem Ketoester noch eine andere Verbindung im Vorlauf befindet. Sie geht vorwiegend am Anfang der Vorlauf-Destillation über und könnte die analysierten Hydrazone gebildet haben. Als Erklärung läßt sich nur eine Monocarbonylverbindung des E s t e r s heranziehen, da die C-Werte bei Wegfall des Propionat-Rests bedeutend tiefer liegen. Unter 30 betrachteten Verbindungen zeigen sich folgende den DNP-Analysen entsprechende Werte:

XII $C_2H_5 - CO - CH_2 - CH_2 - O - CO - C_2H_5$

Sie kann entstehen, wenn die Methoxymethylgruppe gespalten, der Rest zur Säure oxydiert und decarboxyliert wird. Eine Ätherspaltung durch CrO_3/Eisessig ist aber unbekannt.

XIII $C_2H_5 - CH_2 - CO - CH_2 - O - CO - C_2H_5$

Diese Verbindung läßt sich erklären, wenn eine Hydroxylwanderung vom sekundären zum tertiären C-Atom in der Eisessig/Wasser-Lösung möglich ist:



Die Oxydation dieses tertiären Alkohols kann wie im Falle der Diketon-Bildung nur unter Aufspaltung einer C-C-Bindung erfolgen.

XIV Eine Verbindung wie XII oder XIII mit zusätzlicher Doppelbindung entspricht den gefundenen Werten besser und würde das Auftreten zweier isomerer Formen erklären.

Die Isolierung des Ketoesters und des Diketon-DNP's stellt die Analogie zu den Oxydationsprodukten anderer Glykolester her und beweist den am C_3-Atom verzweigten Bau des Moleküls.

Die in gleicher Weise durchgeführte Oxydation des Glykols (4 Atome O) lieferte in 30%iger Ausbeute ein neutrales Reaktionsprodukt, welches zum größten Teil den Aldehyd

$$C_2H_5 - CH - \underset{\displaystyle CH_2OCH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CHO$$

enthielt. Er wurde ebenfalls als DNP nachgewiesen.
Das Auftreten dieses Aldehyds läßt sich als Folge einer durch die Gegenwart von Eisessig geförderten Dehydratation während oder nach der Oxydation erklären (III).
Durch dünnschichtchromatographischen Vergleich kann außerdem das bei der Glykolester-Oxydation gefundene Diketon

$$C_2H_5 - CO - CO - CH_2 - OCH_3 \quad (XI)$$

gefunden werden.
Diese zwei Carbonylverbindungen sind jedoch nicht die einzigen Oxydationsprodukte, denn das Gaschromatogramm der Hauptfraktion 118-120° zeigt mindestens vier Substanzen an. Unter ihnen kann sich auch noch das auf dem Wege II ⟶ III ⟶ IV ⟶ V zu erwartende Keton

$$C_2H_5 - CO - CH_2 - CH_2 - OCH_3$$

befinden.
Die Oxydation des Glykols und des Glykolesters mit Beckmannscher Mischung ($K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$) erwies sich als ungünstig. So tritt bereits nach Zugabe von 1/3 der berechneten Menge von diesem Reagenz zum Glykol bei Temperaturen unter 50° CO_2-Entwicklung ein, die erst nach einigen Stunden nachläßt. Andererseits wurde noch Glykol gefunden. Die Ausbeuten an extrahierbaren Produkten waren noch geringer als bei der Oxydation in Eisessig.
Die schonendere Oxydation im 2-Phasensystem Wasser-Äther [36] ist wegen der Verseifungsmöglichkeit beim Glykolester nicht anwendbar.

5. Reinheit des Glykolesters

a) Chromatographische Ergebnisse

Für die Dünnschichtchromatographie der Reaktionsprodukte erwies sich das Lösungsmittelsystem Benzol-Essigester im Verhältnis 4:1 oder 3:1 als günstig; andere Systeme trennen weniger gut auf.

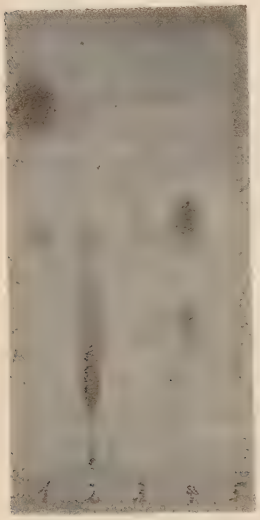


Abb. 13: Kondensationsprodukte

1 = Dienal
2 = Zwischenlauf
3 und 4 = Glykolester

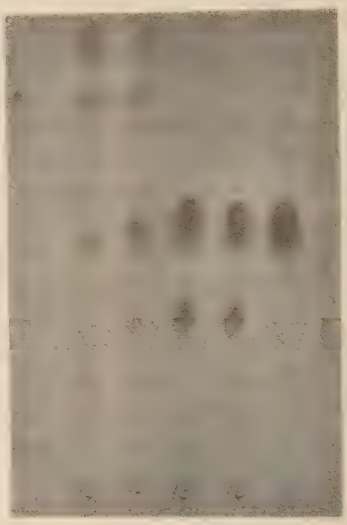


Abb. 14: Chromatographische Auftrennung eines Rohprodukt

13–17 = fortlaufende Fraktionen

Abb. 13:
Der 1-C Fleck dürfte dem Vorpeak der Dienal-Gaschromatogramme entsprechen (Abb.5,6, S.17) und daher nur zufällig den Rf-Wert des Glykolester-Hauptprodukts aufweisen.
Der Glykolester besteht vorwiegend aus zwei Verbindungen B und C. Der stärkere Fleck muß dem Glykolester selbst entstammen. Eine geringe Menge einer dritten Substanz, die sich vorzugsweise im Zwischenlauf befindet, erzeugt den Fleck A. Ein A-freies Präparat läßt sich gewinnen, wenn bei der Fraktionierung des Glykolesters trotz konstanten Siedepunkts sehr viel Vorlauf entfernt wird. Bei der Lagerung verändert sich die Verbindung, sodaß ein neuer Fleck bei D erscheint (Abb.14). Diese Verbindung ist auch die Ursache der DNP-Fällung.

Abb.14:
Durch Chromatographie eines A- bzw. D-, B- und C-haltigen ungesättigten Glykolesters wird in nur 37% Ausbeute eine Substanz erhalten, die nur noch aus C besteht.
Es ist zu ersehen, daß bei der Chromatographie aus A bzw. D zwei neue Flecke D_1 und D_2 entstehen. Möglicherweise dehydratisiert ein aldolartiges Produkt (A) an der Säule unter Bildung zweier stereoisomerer Aldehyde D_1 und D_2.
Nach mehrmaliger Destillation zur Befreiung von Spuren beizender Verunreinigungen wird die Analyse des ungesättigten Glykolesters erhalten.

Abb.15:

Bei der Hydrierung des Glykolesters bleiben die Flecke B, C, und D erhalten (Abb.15, "9"). A ist bei der Aufarbeitung vollständig in D übergegangen. D läßt sich mit Girard T abtrennen. Auch die wie beim ungesättigten Glykolester durchgeführte Chromatographie an Al_2O_3 erfüllt diesen Zweck, eine Trennung von B und C war jedoch auf diese Weise nicht möglich, (Abb.15, "10"). Wohl wurde C in verschwindender Menge rein erhalten, das Hauptelut bestand jedoch aus ungetrenntem B und C. Die Analyse der so gewonnenen B- und C-haltigen Substanz steht in Übereinstimmung mit den theoretischen Werten des hydrierten Glykolesters.

IR-Spektren:

Von dem durch Lagerung hochviskos gewordenen B-, C-haltigen ungesättigten Glykolester und dem B-, C-haltigen gesättigten Glykolester wurden IR-Spektren aufgenommen:

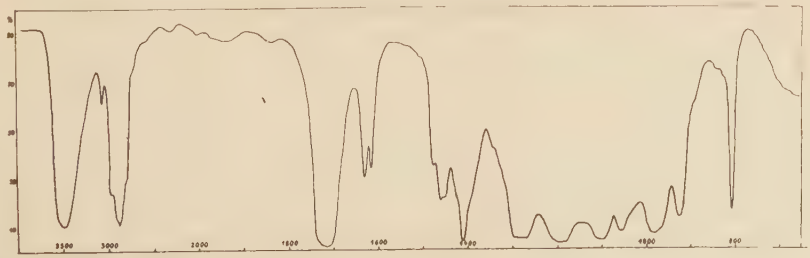


Abb.16: Ungesättigter Glykolester

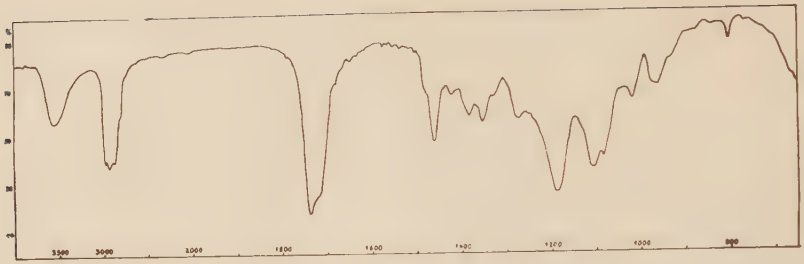


Abb.17: Gesättigter Glykolester

Ungesättigter Glykolester:

Bande (cm^{-1})

3520 Diese Hydroxylbande des ungesättigten Esters zeugt von zwischenmolekularen Wasserstoffbindungen. Zwar liegt ihre Frequenz etwas hoch, die starke Intensitätszunahme im Vergleich zu der Bande der freien OH-Schwingung deutet aber auf dimere Assoziation der sekundären Alkoholgruppen hin. Die Frequenzerhöhung erklärt sich daraus, daß infolge sterischer Behinderung polymere Assoziation wie in den einfachen Alkoholen nicht möglich ist und daner nur ausgesprochen schwache Wasserstoffbrücken vorliegen. Alkohole, die nur dimere Assoziate bilden können, absorbieren bei 3500 cm^{-1}.

1720 Durch diese Bande ist die Struktur eines α,β -ungesättigten Esters bewiesen (Estercarbonyl).

1634
1620 } sind C-H-Streckschwingungen der CH_2=CH- Gruppe. Ihre hohe Intensität ist ein Beweis für die Endständigkeit dieser Gruppe. Die Bande bei 1620 cm^{-1} dürfte durch die Konjugation mit dem Estercarbonyl erniedrigt sein, diejenige bei 1634 cm^{-1} der anderen Doppelbindung zugehören.

1280 Hier liegen die C-O-Deformationsschwingungen des Acrylats und der sekundären Alkohole.

1190 ist die zweite Acrylat-Bande.

1100 Diese in allen aufgeführten Spektren erscheinende Bande zeigt die C-O-C-Gruppierung des Methoxyls an.

Für die CH_2=CH- Struktur gibt es eindeutige Beweise durch das Auftreten folgender Banden:

3100 CH-Streckschwingungen

1410 CH_2-Rocking-Schwingungen

1280 CH -Rocking- "

985 CH-Wagging- "

Gesättigter Glykolester:

Bande (cm^{-1})

3560 Aus Lage, Breite und Intensität der Bande ist zu schließen, daß innermolekulare H-Bindungen vorherschen.

1737 ist die Carbonylschwingung gesättigter Ester.

1275 CO-Schwingung der sekundären Alkoholgruppe

1188 CO-Schwingung im Propionat

1108 CO-Schwingung der C-O-C-Struktur

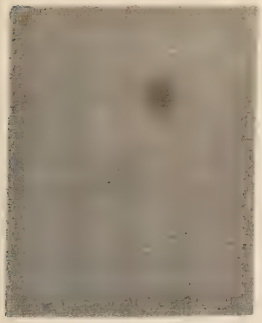
b) Isomeriemöglichkeiten

Die dargelegten Ergebnisse erlauben den Schluß, daß das Hauptprodukt der Acrolein-Kondensation aus zwei isomeren Glykolestern bestehen könnte. Die Reinheitsprüfung durch Chromatographie ist bisher auf Glykolester nicht angewandt worden, sodaß keine Vergleiche mit anderen Glykolestern möglich sind.

Ein sich schnell einstellendes Gleichgewicht

$$A \rightleftharpoons B$$

ist durch das 2-dimensionale Chromatogramm ausgeschlossen:



Die Flecke befinden sich auf einer Diagonale, da während der Trennung keine Isomerisierung eintritt. In diesem Falle hätten auch an den zwei angekreuzten Stellen Flecke entstehen müssen.

Abb.18

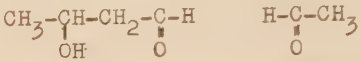
Die von Tischtschenko beschriebene Bildung der isomeren Glykolester

$CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2-CH_2-O-CO-CH_3$ (I) $CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2-CO-O-CH_2-CH_3$ (II)

aus Acetaldehyd ließ sich später bestätigen, indem mit dem Katalysator Mg $\left[Al(OC_2H_5)\right]_2$ beide zu je 50% als Reaktionsprodukt gefunden wurden[13].

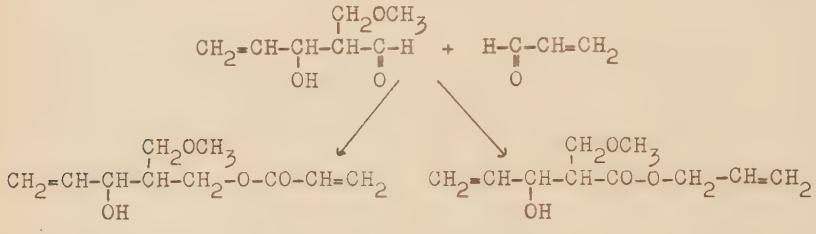
Dies ist der einzige bekannte Fall einer Glykolesterisomerie geblieben. Sie hat zur Voraussetzung, daß sowohl monomerer

Aldehyd wie auch das Aldol bei der Tischtschenko-Reaktion die Rolle des Hydriddonators übernehmen kann:



Eine vergleichende Aussage über die Wirksamkeit der an den Carbonylgruppen befindlichen Reste auf die Polarisierbarkeit des Carbonyl-, H- und O-Atoms und die Leichtigkeit der Hydridabspaltung dürfte nicht möglich sein.

Die Annahme dieser Esterisomerie schien die beste Erklärung für die zwei Flecke des Glykolesters zu sein:



I

2-Methoxymethylpenten-(4)-diol-(1,3)-acrylat-(1)

II

2-Methoxymethyl-3-hydroxypenten-(4)-säure-allylester

Auch die dünnschichtchromatographische Reinheit des durch Hydrogenolyse oder Verseifung gewonnenen Glykols brachte hierfür Beweise. Sie zeigt, daß die Ursache irgendeiner Isomerie nur außerhalb des Glykols oder an seiner Esterbindung zu suchen ist. Bei einer Isomerie innerhalb des Glykolmoleküls hätte das Glykol wohl in einem der zur Chromatographie verwendeten Lösungsmittelsysteme (Essigester, Benzol-Essigester 3:1, Benzol-Dioxan 1:1, Chloroform-Methanol 4:1) zwei entsprechende Flecke hervorrufen müssen (Abb.25).

Abb.19

Die Hydrogenolyse von I und II mit $LiAlH_4$ sollte ausschließlich Allylalkohol bringen. Der bei dieser Reaktion nach dem Abtreiben des Äthers erhaltene Destillationsvorlauf bestand tatsächlich zum größten Teil aus Allylalkohol: Abb. 19
Links ist der Vorlauf, rechts authentischer - Allylalkohol aufgegeben worden.
Die zwei Vorpeaks gehören zu Äther und Methanol.

Bei der Verseifung der beiden Isomeren mit Lauge ist als einzige unter Normaldruck destillierbare Verbindung der Allylalkohol dann zu erwarten, wenn das Isomere II vorliegt.
Um dies zu untersuchen, wurde der Glykolester in einer Lösung von KOH in abs. Methanol zum Rückfluß erhitzt und anschließend das Methanol abdestilliert. Im Destillat ließ sich gaschromatographisch kein Allylalkohol nachweisen. Auch in dem bei der Fraktionierung dieses Destillats anfallender Vor-, Mittel- und Nachlauf konnte der Alkohol nicht nachgewiesen werden.

Bei der Verseifung in Lauge wurde so verfahren, daß der gebildete Allylalkohol (Sdp.96°) sogleich - zusammen mit Wasser - abdestillieren konnte. Die alkalische Verseifungslösung wurde zur Sicherheit mit Äther ausgezogen und der Auszug ebenfalls gaschromatographisch untersucht.
Wenngleich die gaschromatographische Trennung von Wasser und Allylalkohol nicht einfach ist, liegen doch genügend Beweise dafür vor, daß dieser Alkohol nicht entstanden ist:
(Die Pfeile geben die Lage authentischer Verbindungen an)

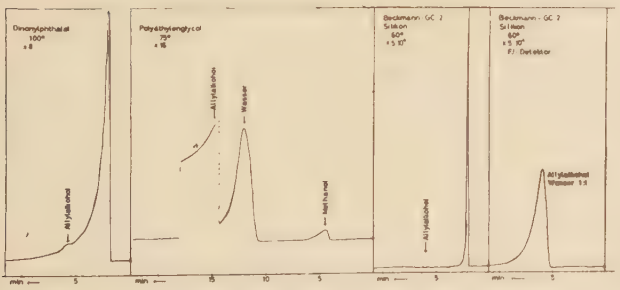


Abb. 20: wässriges Destillat

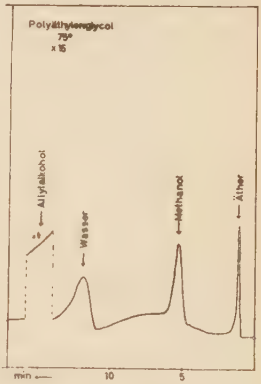


Abb. 21: Ätherextrakt

An der Dinonylphthalat-Säule erscheint eine Schulter dort, wo der Peak des authentischen Allylalkohols liegt. Wie die folgenden Chromatogramme zeigen, dürfte es sich aber um Wasser handeln, welches von der Säule nicht irreversibel absorbiert wurde. An der Polyäthylenglykol-Säule besitzen Wasser und Allylalkohol wohl verschiedene Retentionszeiten, eine geringe Menge Allylalkohol verschwindet aber im Abfall des Wasser-Peaks. Die Verwendung des Flammenionisationsdetektors in den beiden nächsten Chromato-

grammen hat den Vorteil, daß Wasser nicht angezeigt wird. Ein Gemisch aus Wasser und Allylalkohol bringt also nur den Alkohol-Peak. Seine Retentionszeit beträgt 6-7 Min.; nach dieser Zeit erscheint im wässrigen Destillat kein Peak, daher ist mit Sicherheit kein Allylalkohol vorhanden.

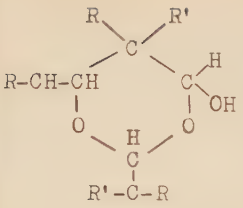
Im Ätherdestillat ist ebenfalls kein Allylalkohol nachzuweisen (Abb.21).
Da hierbei die Möglichkeit bestand, daß Allylalkohol während der Verseifung Wasser angelagert hat und sich so dem Nachweis entzog, wurden die Versuche mit dem hydrierten Glykolester wiederholt. Sowohl im wässrigen Destillat wie im Ätherauszug der alkalischen Verseifungslösung ließ sich Propanol auf die beim Allylalkohol durchgeführte Art nicht nachweisen.
Es kann also als ausgeschlossen gelten, daß die beiden Flecke des Glykolesters auf die Isomerie zweier Verbindungen I und II zurückzuführen ist.
Das Auftreten von Methanol kann nicht erklärt werden.

Eine andere Art der Isomerie ist durch die zwei optisch aktiven C-Atome des Glykolesters gegeben:

$$CH_2 = CH - \underset{OH}{CH} - \underset{CH_2OCH_3}{CH} - CH_2 - O - CO - CH = CH_2$$

Es sind also zwei Racemate als dl- und d'l'-Formen möglich, die sich im Verhalten bei der Chromatographie unterscheiden. Die chromatographische Trennung diastereomerer Verbindungen ist bekannt.
Diese Art der Isomerie würde bedeuten, daß auch das Glykol in zwei racemischen Formen auftreten müßte, erkennbar an zwei Flekken des Dünnschichtchromatogramms. Die durch die Hydrogenolyse und durch die Laugen-Verseifung gewonnenen Glykole zeigen aber ebenso wie das gesättigte Glykol auch in verschiedenen Lösungsmittelsystemen nur einen Fleck. Aus diesem Grunde ist auch die Erklärung des Zweitflecks mit optischer Isomerie unbefriedigend.

Auf Grund fehlender Carbonylfrequenzen im Raman-Spektrum wurde folgende Struktur für die 1,3-Glykolester vorgeschlagen:



Villani und Nord [12] synthetisierten sowohl die Glykolester wie die 1,3-Dioxane auf verschiedenem Wege und stellten fest, daß beide Typen des trimeren Acet- und Isobutyraldehyds nahe beieinanderliegende Siedepunkte, aber sonst unterschiedliche physikalische Eigenschaften sowie verschiedene 3,5-Dinitrobenzoate besitzen. Das Vorliegen dieser Verbindung ist wohl nur auszuschließen, wenn nach erfolgter Trennung von B und C im Stoff B keine Carbonylbande des IR-Spektrums gefunden wird Villani und Nord erhielten mit komplexen Alkoholaten auch nur die Glykolester.

c) Vorliegen einer Verunreinigung

Da die besprochenen Isomeriemöglichkeiten des Glykolesters sich zur Erklärung des Zweitflecks B nicht heranziehen lassen, muß dieser Fleck zu einer anderen Verbindung gehören.
Für das Vorliegen einer Verunreinigung spricht ferner:

1) Das stete Auftreten von Methanol bei der Verseifung und Hydrogenolyse des Glykolesters kann mit einer Ätherspaltung nicht gut erklärt werden. Das Methanol entsteht bereits nach ganz kurzer Verseifungszeit, ist also wohl an eine Säure gebunden.
2) Das Verhältnis der beiden Flecke B und C wechselt hinsichtlich der Intensität. Aus dem Dünnschichtchromatogramm Abb.22 ist zu ersehen, daß der Fleck B bei der Kondensation unter Wasserzusatz stärker, bei der Kondensation mit abs. wasserfreien Medien aber schwächer als bei dem normalen Kondensationsverfahren ist. Der Gehalt an B dürfte bei normalen Ansätzen um 20%, die Grenzen bei 10-40% liegen.

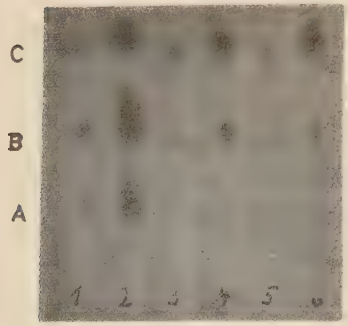
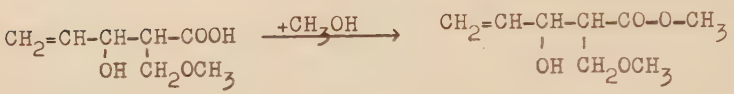
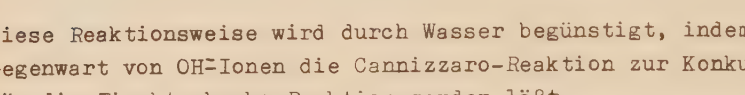


Abb.22

Kondensationsversuche:
1,2 = Kondensation unter Wasserzusatz (Roh-Glykolester)
3,4 = normale Kondensation
5,6 = Kondensation mit abs. wasserfreiem Acrolein und Lösungsmittel

Als Begleiter des Glykolesters bietet sich der Methylester einer durch Cannizzaro-Reaktion des 2-Methoxymethylpenten-(4)-ol-(3)-al-(1) (Aldols) entstehenden Säure an:





Diese Reaktionsweise wird durch Wasser begünstigt, indem die Gegenwart von OH^--Ionen die Cannizzaro-Reaktion zur Konkurrenz für die Tischtschenko-Reaktion werden läßt.

In dem Ätherextrakt der angesäuerten Verseifungslösung des hydrierten Glykolesters läßt sich nach dem Abziehen der Propionsäure eine zweite, weniger polare Säure nachweisen.

Durch Vergleich in mehreren Lösungsmittelsystemen ist bewiesen, daß der kleine, dem Auftragspunkt nächstgelegene polare Fleck im gesättigten und ungesättigten Glykolester den Glykolen zukommt (Abb.13,15). Hier läßt sich also die andere Komponente der Cannizzaro-Reaktion nachweisen.

Die hohe Glykolausbeute von 86% d.Th. bei der Hydrogenolyse läßt sich nur erklären, wenn eine b e l i e b i g e Verunreinigung zu nicht mehr als etwa 10% vorliegt. Jeder höhere Gehalt schließt diese Ausbeute aus. Ist die Verunreinigung aber ein Glykolester-Isomeres oder der formulierte Methylester, so ist diese Glykolausbeute bei beliebigen B:C-Konzentrationen möglich, da die Säurekomponente bei der Hydrogenolyse zu demselben Glykol reduziert wird.

Die Abweichungen der analytischen Daten des Glykolesters von den berechneten liegen so, als ob der Methylester die Verunreinigung B bildet; sie erklären jedoch nur einen Gehalt von weniger als 10%. Der aus den Dünnschichtchromatogrammen abzulesende höhere B-Gehalt kann hiermit nicht verglichen werden, weil für die hier aufgeführten Dünnschichtchromatogramme z.T. mit den Analysensubstanzen nicht identische Verbindungen verwendet wurden.

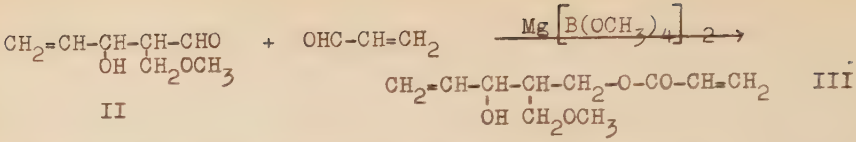
6. Kondensationsversuche

a) 3-Methoxypropanal + Acrolein.

Wenn 3-Methoxypropanal Zwischenprodukt der Glykolesterbildung ist, sollte ein Zusatz dieses Aldehyds zum Acrolein eine Beschleunigung der Reaktion sowie eventuell eine Erhöhung der Glykolester-Ausbeute bewirken. Es wurden daher Acrolein und Methoxypropanal im Molverhältnis 2:1 kondensiert. Bereits beim Zutropfen der Aldehydmischung zum Katalysator quoll dieser zum üblichen zähen Sirup auf, viel schneller als es sonst beobachtet wurde. Als Destillationsprodukte wurden 8,5% Aldol, in Form des ungesättigten Aldehyds, 31% Glykolester und 7% eines Dimethoxyglykolesters I gewonnen:

$$CH_2=CH-\underset{OH}{CH}-\underset{CH_2OCH_3}{CH}-CH_2-O-CO-CH_2-CH_2-OCH_3 \qquad I$$

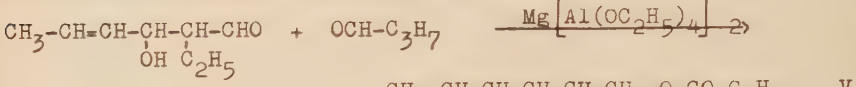
Durch diese Tischtschenkoreaktion des Aldols mit 3-Methoxypropanal geht letzterer für die Aldolkondensation verloren, sodaß die Feststellung einer erhöhten Glykolesterausbeute nicht zu treffen ist. Die Menge des entstandenen Glykolesters liegt außerdem gerade in dem Bereich, der sich für die Kondensation allein der eingesetzten Acrolein-Menge ergibt.
Dieser Versuch ist vergleichbar der Kondensation von Crotonaldehyd mit Butanal. Der Katalysator $Mg\left[Al(OC_2H_5)_4\right]_2$ des Nord'schen Arbeitskreises bewirkt die Bildung des 2-Äthyl-hexen-(4)-diol-(1,3)-butyrats-(1) V durch Aldolkondensation zwischen Crotonaldehyd und Butyraldehyd und nachfolgende Tischtschenkoreaktion mit einem zweiten Molekül Butyraldehyd [11]. Mit $Mg\left[B(OCH_3)_4\right]_2$ läßt sich bei diesem Versuch demgegenüber nur der Glykolester aus 3 Molekülen Butanal gewinnen [2], der Crotonaldehyd kann zurückgewonnen werden.
Bei der Aldolkondensation zwischen Acrolein und Methoxypropanal sowie Crotonaldehyd und Butanal treten also ein gesättigtes und ein ungesättigtes Molekül zusammen. Die Tischtschenko-Reaktionen unterscheiden sich jedoch in der Weise, daß im 1. Fall das gebildete Aldol (II) vorwiegend mit dem ungesättigten Aldehyd reagiert,



II

III

im letzteren Falle jedoch mit dem gesättigten Aldehyd:



IV

V

Acrolein muß also ein besserer Hydriddonator sein als 3-Methoxy=propanal und ebenso muß Butanal leichter Hydrid abspalten als Crotonaldehyd.

Die Struktur des Dimethoxyglykolesters I stützt sich auf die C-, H-Analyse, die Methoxylbestimmung und Hydrierung. Die Hydrogenolyse mit $LiAlH_4$ liefert 3-Methoxypropanol. Dieser Alkohol läßt sich gaschromatographisch mit einem authentischen Präparat, gewonnen durch Reduktion von 3-Methoxypropanal mit Natriumboranat, vergleichen: Abb. 23

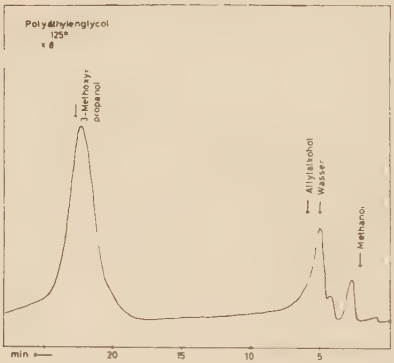


Abb. 23: Hydrogenolyse des Dimethoxyglykolesters (Vorlauf)

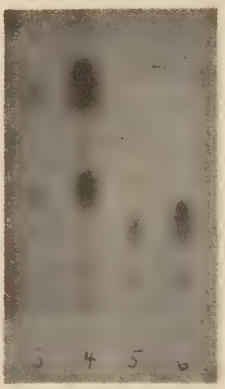
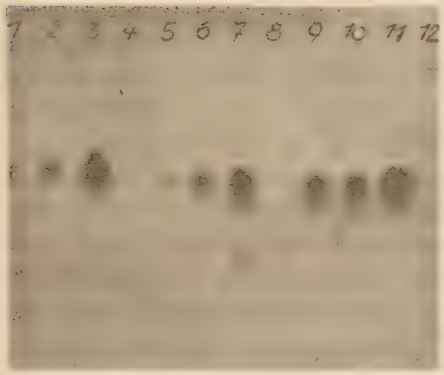


Abb.24: 3,4 = Mono- {-methoxyglykolester
5,6 = Di-

Obwohl diese Daten eine reine Verbindung erwarten lassen, zeigt das Chromatogramm zwei Flecke (Abb.24).

Ebenfalls zwei Flecke weist das Chromatogramm des bei der Hydrogenolyse erhaltenen Glykols auf:



1-3 = Glykol durch Hydrogenolyse des Monomethoxyglykol= esters gewonnen.

5-7 = Glykol durch Hydrogenolyse des Dimethoxyglykolesters gewonnen.

9-11 = Glykol durch Verseifung des Monomethoxyglykol= esters gewonnen.

Abb.25

Der stärkere, obere Fleck wandert wie die Glykolflecke des Monomethoxyglykolesters. Aus beiden Glykolestern entsteht also vorwiegend dasselbe Glykol. Den zwei Flecken des Dimethoxy= glykolesters entsprechen offensichtlich die zwei Flecke des zugehörigen Glykols.

b) Katalysatormenge

Für die Kondensationen wurde das Verhältnis von 0,1 Mol Komplex zu 2 Mol Aldehyd verwendet. Wenn nur die Reaktion

$$3\ CH_2{=}CH{-}CHO + CH_3OH \longrightarrow \text{Glykolester}$$

eintritt, verhält sich die Menge des zur Anlagerung benötigten Methanols zu der in Form der Komplexe verfügbaren Menge wie 21,7 zu 25,6; es liegt also nur ein sehr geringer Überschuß vor. Die Ausbeute, bezogen auf dieses Methanol, beträgt aber nur 25-29%.

Eine Erhöhung der Katalysatormenge über 0,1 Mol hinaus hat keine Auswirkung auf die Ausbeute und ist daher überflüssig. So brachte die Verwendung von 0,5 Mol Komplex auch nur 42% Glykolester. Wird weniger Komplex, z.B. 0,05 Mol eingesetzt, so geschieht die übliche Aufquellung des Komplexes langsamer; ohne Verlängerung der Reaktionszeit bleibt viel Acrolein nicht umgesetzt und die Ausbeute verringert sich (19,7%).

Lösungsmittel

Die Umsetzung in Methanol mit 0,1 und 0,05 Mol Komplex brachte im ersteren Fall 2%, im letzteren praktisch keinen Ester. Auffallend hoch ist der Anteil der niedrigsiedenden Verbindungen. Durch das polare Lösungsmittel wird die Aldolisierung begünstigt und die Tischtschenko-Reaktion behindert, was die Bildung von Harz und den niedrigsiedenden Verbindungen zur Folge hat.

In Petroläther werden 39,3% Glykolester gebildet, also etwa soviel wie in Diäthyläther. Niedrigsiedende Produkte fallen in sehr geringer Menge an.

Zersetzung bei -5°

Bei der Zersetzung des Komplexes nach der Reaktion könnten basen- und säurekatalysierte Reaktionen, insbesondere der OH-Gruppe, eintreten. Um das zu untersuchen, wurde bei -5° zersetzt, darunter gefriert die Mischung. Das Reaktionsergebnis von 27,6% Glykolester liefert jedoch keinen Beweis für solche Reaktionen.

Wasserzusatz

Für die Kondensation ist die Arbeitsweise mit absolut wasserfreien Agentien keineswegs nötig, andererseits beeinträchtigt ein erhöhter Wassergehalt die Ausbeute. Es wurden bei einem Ansatz mit 0,2 Mol diesem 5 ml Wasser zugefügt und der Aldehyd wie üblich eingetragen. Trotzdem entstanden noch 22,2% Glykolester.

Magnesiummethylat als Katalysator

Nach den bisherigen Erfahrungen entstehen die Glykolester nur mit komplexen Alkoholatkatalysatoren in guten Ausbeuten. Bei Verwendung 0,1 und 0,05 Mol $Mg(OCH_3)_2$ tritt sofort bei der Acroleinzugabe starke Temperaturerhöhung und Gelbfärbung ein. Es läßt sich außer ein wenig Vorlauf kein Destillat gewinnen.

Destillation ohne Zersetzung

Im Nord'schen Arbeitskreis wurden die Glykolester ohne vorherige Zersetzung einfach vom Katalysator $Mg\left[Al(OC_2H_5)_4\right]_2$ abdestilliert. Dieses Verfahren läßt sich nicht übertragen; es werden dabei nur 6% verharzende Substanzen, unter ihnen der ungesättigte Aldehyd, destilliert. Der Grund kann in der Verwendung des stärker

polaren Katalysators, wahrscheinlich aber des ungesättigten Aldehyds, liegen.

Absolut trockenes Acrolein

Bei Verwendung eines an einer chromatographischen Kieselgel-Säule getrockneten Acroleins läßt sich kein ungesättigter Aldehyd mehr isolieren. Der Grund dürfte der vollständige Feuchtigkeitsausschluß sein. Die Ausbeuten liegen normal (40%), doch fällt die Glykolesterfraktion gleich farblos und in hoher Reinheit an, da die Vorläufe nicht auftreten.

c) Kondensation unter Stickstoff

Die Versuche von Schulz und Wagner zeigten, daß unter Luftabschluß destilliertes Acrolein schneller mit Alkalien polymerisiert als acrylathaltiges, unter Luftzutritt destilliertes. Es erschien interessant, den Versuch mit $Mg\left[B(OCH_3)_4\right]_2$ zu wiederholen. Das Acrolein wurde dazu unter Stickstoff durch eine Kieselgel-Säule gegeben, fraktioniert und wie üblich umgesetzt.

Bei den bisherigen Ansätzen war die Trennung der Äther- und Wasserphase nach der Zersetzung stets durch wechselnde Mengen einer weißen Gallerte behindert. In diesem Versuch fand sie sich in ungewöhnlichem Maße. Demgegenüber brachte die Destillation 13% des eingesetzten Acroleins als Vorlauf und Zwischenlauf und nur 22% Glykolester, sowie 28% Harz. Ein Teil des Acroleins muß also in ein ätherunlösliches Polymerisat übergegangen sein, welches die Gallerte darstellen kann.
Sie wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Hierbei entsteht ein trockenes Pulver, welches sich in heißem Wasser und Alkoholen löst. Die Bortitration ergab einen Gehalt von 7% Bor.

Dieser Versuch zeigt, daß die Polymerisation von acrylatfreiem Acrolein auch mit $Mg\left[B(OCH_3)_4\right]_2$ als Katalysator beschleunigt eintritt, sodaß weniger Glykolester gebildet werden kann. Der umgekehrte Erfolg läßt sich erzielen, wenn dem Acrolein vor der Kondensation Hydrochinon zugesetzt wird. So entstand die höchste bisher erzielte Ausbeute von 46,5% Glykolester. Das Hydrochinon verhindert die Polymerisation des Acroleins und hält es für die Trimerisierung frei.

7. Diskussion des Reaktionsweges

1,3-Glykolester entstehen bei der Kondensation von Aldehyden mit komplexen Alkoholaten, aber auch mit Laugen und einfachen Alkoholaten. Es kann sich also die Wirksamkeit des Mg $\left[B(OCH_3)_4\right]^{2-}$ Komplexes darin erschöpfen, daß er lediglich als Lieferant des katalysierenden Magnesiumalkoholats im Zuge folgender Gleichung auftritt:

$$Mg\left[B(OCH_3)_4\right]_2 \rightleftharpoons Mg(OCH_3)_2 + B(OCH_3)_3$$

Dies bedeutet eine gepufferte Basenkatalyse des Magnesiumalkoholats bei der Methanolanlagerung, Aldolkondensation und Tischtschenkoreaktion.

Die starke Ausbeuteerhöhung bei Verwendung der komplexen Erdalkalialkoholate jedoch steht im Gegensatz zur Wirksamkeit des Magnesiummethylats allein; sie läßt sich wohl kaum mit der Annahme dieser durch die Komplexierung für die Glykolesterbildung besonders günstig eingestellten Basizität erklären. Eine durch Wasserzusatz bewirkte Hydroxylionenbildung müßte die Glykolesterbildung erheblich mehr stören, als es gefunden wurde.

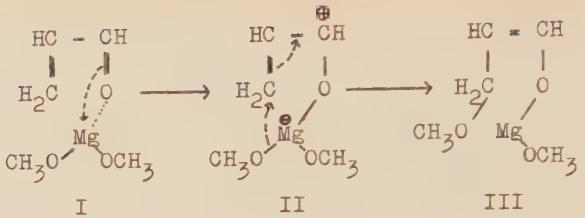
Meerwein [23] wies nach, daß eine solche Dissoziation bei den Alkalibormethylaten in Methanol nicht eintritt. Obwohl die weniger stabilen Erdalkalibormethylate ihr leichter zugänglich sein müssen, steht die Dissoziation des Magnesiumditetramethoxyborats mit den gefundenen Basizitätseigenschaften im Widerspruch und ist schon wegen der Unlöslichkeit in Äther und Petroläther für diese Lösungsmittel auszuschließen. Die Katalyse in unpolaren Lösungsmitteln bringt die höchsten Ausbeuten und kann nur heterogen, ohne Beteiligung gelöster Katalysatoren, verlaufen.

In Methanol hingegen kann auf Grund dieser Spaltung des Komplexes ein stärker basisches, homogenes Medium erwartet werden, das die Aldolkondensation begünstigt. Dementsprechend tritt bei der Kondensation in Methanol viel Vorlauf, aber auch viel Harz auf, wohingegen die Glykolesterausbeute derjenigen des Versuchs mit Magnesiummethylat entspricht.

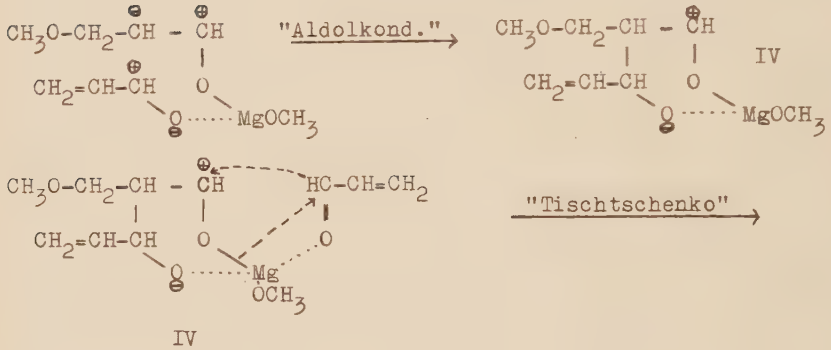
Eine Basenkatalyse kann ebenso nicht auf Grund eines geringen Gehalts von Wasser und Alkoholen in den Reaktionsteilnehmern und dem Lösungsmittel erklärt werden. Bei dem Kondensationsver-

such mit absolut wasserfreien Medien entsteht eine normale Glykolestermenge. Andererseits stört wohl ein Wasserzusatz die Glykolesterbildung, unterbindet sie aber erst in höheren Konzentrationen. In diesem Sinne wird auch die Wirkung des bei Dehydratationsreaktionen aus Aldolen möglicherweise gebildeten Wassers aufzufassen sein und nicht in der Erzeugung des katalytisch erst wirksamen Milieus. Die Verharzung des Acroleins erfolgt nach Polymerisationsreaktionen, es kann also kein Wasser entstehen. Die katalytische Wirksamkeit durch Dissoziation oder Hydrolyse des Komplexes entstandener einfacher Basen erscheint daher im Verhältnis zu der unmittelbaren Wirkung des Komplexes bedeutungslos.

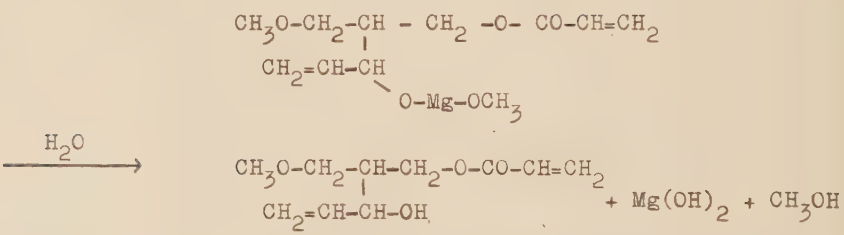
G. Hesse und M. Maurer schließen die gepufferte Basenkatalyse wegen der hohen Temperaturbeständigkeit des Katalysators sowie mit der Erwägung aus, daß bei den konkurrierenden Reaktionen einer gepufferten Alkoholatkatalyse die Endprodukte im gleichen Mengenverhältnis entstehen sollten wie bei einfachen Basen. Das ist nicht der Fall.
Aber auch der äußere Reaktionsverlauf verspricht einen anderen Mechanismus. Bei dem basenkatalysierten Reaktionsweg erscheint die übliche, schnelle Bildung einer hochviskosen, fast klaren, farblosen Reaktionslösung unverständlich, denn Aldol- und Tischtschenkoreaktion verlaufen im homogenen, dünnflüssigen Medium. Die Reaktionsmischung gesättigter Aldehyde mit komplexen Alkalimethylaten bleibt ebenfalls dünnflüssig. Die zähflüssige Masse entsteht also nur bei der Reaktion von Aldehyden mit komplexen Erdalkalialkoholaten und damit bei reicher Glykolesterbildung. Dieser Zustand der Reaktionsmischung ist wohl bereits ein Zwischenprodukt, denn er bleibt mit etwas verringerter Viskosität bis zur Zersetzung erhalten.
Der von Hesse und Maurer formulierte Reaktionsweg billigt dem Komplex eine eigenständige Funktion zu, die in der Annahme einer Komplexkatalyse ihren Ausdruck findet. Der über die Stufen I und II gebildete Methoxypropanal-Komplex III reagiert mit zwei Molekülen Acrolein unter Ausnutzung aller Koordinationsstellen des Magnesiums, die die Auffüllung zur Achterschale ermöglicht. Bei der wahrscheinlich nacheinander erfolgenden Anlagerung der zwei Acrolein-Moleküle entsteht ein Aldol-Komplex IV, der unter Tischtschenkoreaktion mit Acrolein weiterreagiert:



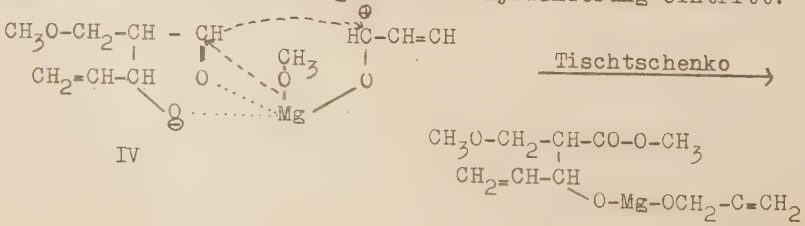
I II III



IV



Der langsamste, geschwindigkeitsbestimmende Schritt der ersten beiden Reaktionen muß die Methanolanlagerung sein, denn Reaktionsprodukte des Methoxypropanals mit sich selbst wurden nicht gefunden. Es reagiert also "schnell" mit Acrolein weiter.
Der zur Erklärung des Glykolester-Zweitflecks vorgeschlagene 2-Methoxymethyl-(3)-hydroxypenten-(4)-säuremethylester kann auch im wasserfreien Reaktionsmedium gebildet werden, wenn eine umgekehrte Hydrid- und nachfolgende Methoxylwanderung eintritt:



IV

Die starke Auswirkung der Komplexierung des Magnesiummethylats auf die Glykolesterausbeute wird von Hesse und Maurer so gedeutet, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten zugunsten der Tischtschenkoreaktion verschoben werden. Die Anlagerung von $B(OR)_3$ an das $Mg(OR)_2$ bewirkt, daß Elektronen vom Magnesium abgezogen werden und so die Bildung von koordinativen Bindungen erleichtert wird. Zugleich ist die Bildung einfacher Alkoholationen und damit die Aldolkondensation erschwert. In der Reihe OH^-, OR^-, $B(OR)_4^-$ ist die komplexe Base der schwächste Protonenacceptor, sodaß sie der Aldolkondensation am wenigsten förderlich sein kann.

Die komplexen Erdalkalialkoholate stehen also in ihrer Kondensationswirkung auf Aldehyde in unpolaren Lösungsmitteln zwischen einfachen und komplexen Alkalialkoholaten, sowie einfachen Erdalkalialkoholaten einerseits und Aluminiumalkoholaten andererseits:

		Acrolein
$Me^{I}OR$ $Me^{I}B(OR)_4$ $Me^{II}(OR)_2$	vorwiegend Aldolkondensation	Harz
$Me^{II}[B(OR)_4]_2$ $Me^{II}[Al(OR)_4]_2$	vorwiegend Aldol- und Tischtschenkoreaktion	Glykolester
$Me^{III}(OR)_3$	vorwiegend Tischtschenkoreaktion	Harz

Das bifunktionelle Verhalten scheint besonders den Sauerstoffverbindungen des Magnesiums eigentümlich zu sein. Auf Grund seiner Stellung im Periodensystem zwischen Natrium und Aluminium zeigt es den Übergang in den Basen- und Komplexbildungseigenschaften dieser Metalle und ist daher für die Glykolesterbildung besonders geeignet. So ist es zu erklären, daß mit Magnesiumkomplexen gewöhnlich die besten Ausbeuten erzielt werden.

Braun und Manz [10] gewannen bei der Umsetzung von Butanal mit Fe, Co, Ni, Zn, Mg im Autoklaven mit Magnesium den höchsten Anteil Glykolester als Nebenprodukt.

Die Betrachtung der katalytischen Wirksamkeit komplexer Alkoholate darf also nicht nur ihre Basizität berücksichtigen, sondern muß ebenso die Komplexbildungseigenschaften umfassen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Anmerkungen:

Die angeführten Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Dünnschichtchromatographie:
Sofern kein anderes System angegeben ist, wurde Benzol-Essigester 4:1 für die Glykolester verwendet. Bei anderen Systemen ist die Auftrennung schlechter, es entstehen weniger Flecke. Die Glykole laufen in reinem Essigester oder Benzol-Dioxan 1:1 gut.
Die Lösungsmittel wurden vorher gereinigt: Benzol an einer basischen Aluminiumoxyd-Säule, Essigester und Chloroform durch Ausschütteln mit Wasser, Trocknen mit K_2CO_3 und Destillation. Die Platten wurden nach G. Stahl mit Kieselgel G (Merk) beschichtet oder aber vorteilhafter mit einer Kieselgel G-Suspension in Essigester gegossen. Die Aktivierung geschah 1 Std. bei 120°. Die größte Empfindlichkeit zum Sichtbarmachen der Flecke läßt sich durch Besprühen mit einer Lösung von 3 g $Na_2Cr_2O_7$ in 20 ml Wasser + 10 ml H_2SO_4 c erreichen [40]. Organische Substanzen erscheinen beim Erwärmen als blaue Flecke auf gelbem Grund; sie verblassen jedoch bald; beständige Flecke wurden durch Besprühen mit konz. Schwefelsäure und anschließendes Erwärmen erhalten.

Gaschromatographie:
Soweit nicht anders angegeben, wurden folgende Bedingungen gewählt:

Fraktometer:	Perkin-Elmer Typ 116
Säule:	2 m
Trägergas:	He
Druck:	0,3-0,5 atü
Strömung:	90-115 Nml/min
Empfindlichkeit:	x 16
Detektorspannung:	8 V

IR-Spektroskopie:
Die IR-Spektrogramme wurden mit dem Leitz-Doppelstrahlinfrarotspektrographen mit NaCl-Prisma aufgenommen. Die Substanzen lagen als Film vor. Zur Kontrolle wurde das Spektrum von Polystyrol aufgenommen.

Darstellung von Magnesiumditetramethoxyborat

In einen 500 ml-Schlifdreihalskolben, der einen Rückflußkühler trägt, gibt man einige Körnchen Jod und 15 g (0,62 Mol) Magnesiumspäne. Durch Befächeln mit der leuchtenden Flamme wird das Jod zum Verdampfen gebracht. Nach dem Abkühlen werden 200 ml abs. Methanol so langsam zugetropft, daß die Reaktion nicht zu stürmisch wird. Gegen Ende der Reaktion wird das Gemisch solange auf dem Wasserbad zum Rückfluß gebracht, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr feststellbar ist. Nun können unter Rühren 120 g Borsäuretrimethylester zugegeben werden, wobei unter Komplexbildung das vorher ausgefallene Magnesiummethylat in Lösung geht. Nach einstündigem Kochen auf dem Wasserbad werden noch 100 ml abs. Methanol zugegeben und nach dem Erkalten unter Feuchtigkeitsausschluß von eventuellen Verunreinigungen abzentrifugiert. Schließlich wird das überschüssige Lösungsmittel abdestilliert, zuletzt im Ölvakuum bei 70°.

Ausbeute: 180 g = 99% d.Th. · Mol.Gew. 294

Der Borsäuretrimethylester wurde nach der Methode von Schlesinger [37] durch azeotrope Destillation mit Methanol aus einem Borax-Schwefelsäure-Methanolgemisch gewonnen. Bei Verwendung entsprechender Mengen kann das Borsäuretrimethylester-Methanol-Azeotrop.(1:1) ohne Isolierung des Esters eingesetzt werden.

Kondensation von Acrolein mit Magnesiumditetramethoxyborat

In einem 500 ml-Dreihalskolben, der mit einem Rührwerk und einem Rückflußkühler mit Silicagelrohr versehen ist, werden in 200 ml abs. Diäthyläther 29,4g (0,1 Mol) Komplex suspendiert. Bei Raumtemperatur wird nun unter Rühren das eben destillierte Acrolein in zwei Portionen zugegeben oder schnell zugetropft und anschließend mit einem Wasserbad langsam auf 40-50° erwärmt. Während dieser Zeit nimmt das Reaktionsgemisch hochviskose Konsistenz an, sodaß der Rührer öfter stehen bleibt. Dieses Stadium währt nur kurze Zeit, danach läßt sich das farblose, leicht unklare Gemisch wieder besser rühren. Nach 1-2 Stunden wird der Rührer abgestellt und die Kondensation bleibt sich über Nacht selbst überlassen. Nach 16-20 Std. wird abgekühlt, mit Säuren während 2-3 Std. bis zur schwach sauren Reaktion

(pH 5-6) versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und der Extrakt mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Nach dem Weggang des Äthers bringt das Wasserstrahlvakuum das erste Destillat:

1) $Sdp._{12}$ bis 40° 5 - 17g = 4,5 - 15% Wasser, Methanol, Methoxypropanal u.a.

Bei der Rohdestillation in einer NS-Schliffapparatur geht zunächst der Glykolester bei einer Badtemperatur von 140-170° über. Wird bei Verringerung der Tropfgeschwindigkeit weiter erhitzt, so geht unter Abfallen des Vakuums durch Zersetzungsdämpfe ein zunehmend gelb gefärbtes Destillat über. Sein Dünnschichtchromatogramm zeigt nur die Flecke des Glykolesters. Da sich dieses gelbe Destillat recht störend bemerkbar macht, indem es gegen Ende der nachfolgenden Fraktionierung wiederum das Vakuum verschlechtert, wird es besser nicht mit dem übrigen Destillat vereinigt. Die Zersetzungsdämpfe enthalten viel Acrolein, entstanden sicher durch Depolymerisation der Harze sowie als deren Folgen durch die häufig beobachtete Reaktion:

$$\underset{\text{OH R'}}{\text{R-CH-CH-CHO}} \longrightarrow \text{R-CHO} + H_2CR'\text{-CHO}$$

Bei der nachfolgenden Fraktionierung in einer 30 cm Spiegelkolonne (Normag) mit V2a-Spiralfüllung werden folgende Fraktionen erhalten:

2) $Sdp._{0,04}$ 33° 3 - 5g = 2,7 - 4,5% 2-Methoxymethyl-pentadien-(2,4)-al-(1)

3) $Sdp._{0,04}$ 34-87° 8 - 12g = 7,2 - 11% Zwischenlauf

4) $Sdp._{0,04}$ 88-90° 40 - 46g = 36 - 41% 2-Methoxymethyl-penten-(4)-diol-(1,3)-acrylat-(1).

Harz 35 - 45g = 31 - 40%

Ausbeute 40-46g Glykolester = 36-41% des eingesetzten Acroleins,
25-29% des Komplex-Methanols
30-35% der Theorie

Methoxypropanal

1.) Isolierung aus dem Kondensationsprodukt:
Aus einem Kondensationsansatz mit 228g Acrolein wurde im Wasserstrahlvakuum der Vorlauf bis 40° abgezogen (19,2g) und langsam destilliert:

1)	Sdp.$_{11}$ bis 91°	6,2g
2)	" 92-105°	8,4g
3)	" 143-145°	2,0g
	Rückstand	2,1g

Nach 10 Tagen wurde die Fraktion 2) wieder destilliert:

1)	Sdp.$_{11}$ 91-105°	3,2g
2)	" 106-125°	0,7g
3)	" 143-145°	2,0g
	Rückstand	1,5g

Reines Methoxypropanal siedet bei 121°. Es wird sich deshalb in der 2. Fraktion die höchste Konzentration vorfinden. Diese Fraktion wurde zur Gaschromatographie verwendet.

2.) Darstellung von Methoxypropanal [16]:

Ein Gemisch aus 400g Acrolein
860g Methanol
2g konz. Schwefelsäure

wird 6 Std. unter Rückfluß gekocht. Die Temperatur im Kolbeninneren steigt dabei von 60° auf 75-76°. Diese Temperatur ist das Kriterium für das Ende der Reaktion, bei dem ein Umsatz von 95% erreicht wird. Dabei werden etwa 25% des Acroleins in ß-Methoxypropanal und 70% in das Acetal umgewandelt.
Zur Neutralisation und vollständigen Entfernung von Sulfat-Ionen werden unter Rühren 4g gepulvertes, wasserfreies $Ba(OH)_2$ oder ein äquivalenter Betrag wassernaltiges Hydroxyd zugesetzt und 4 Std. bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Man fügt sodann 1,2g gepulverte, wasserfreie Oxalsäure hinzu und rührt 2 Std. nach. Da das Gelingen von der genauen Einhaltung der Oxalsäure-Konzentration stark abhängt, überzeugt man sich durch Titration davon, daß der Gehalt an freier Oxalsäure auf 0,04% von der Gesamtlösung eingestellt ist. Mit Barytlauge oder Oxalsäure kann korrigiert werden. Nach Filtration der Salze wird an einer mit Dephlegmator versehenen Kolonne von 1,5 m Höhe zunächst bei Atmosphärendruck, anschließend unter Teilvakuum destilliert. Wenn das Methanol abdestilliert ist, werden dem Gemisch 4g gepulvertes Kalziumkarbonat zugesetzt.

Schulz und Wagner erhielten im 1,5-fachen Ansatz:

Frakt.	p	T	g		Mol % vom Einsatz
1	760	62-67	930	92% Methanol 8% Acrolein	13,2
	Zugabe von 4 g Kalziumcarbonat				
2	150	40-70	254	60% Aldehyd 24% Methanol 16% Wasser	17,3
3	150	70-75	404	97% Aldehyd 3% Wasser	44,5
4	50	55-60	132	70% Aldehyd 30% Acetal	10,5 2,9

Etwa dieselben Siedebereiche und Ausbeuten ließen sich nacharbeiten. Zur Aufbereitung des reinen Aldehyds wurden die 2. und 3.Fraktion über eine 30 cm Spiegelkolonne ohne Vakuum destilliert und so aus 420g azeotropen Gemischen 77g Aldehyd vom Siedepunkt 120-124° gewonnen.

2-Methoxymethyl-pentadien-(2,4)-al-(1)

$Sdp._{11}$ 74-76°

Analysen:

$C_7H_{10}O_2$ (Mol.-Gew.126,5) $C_7H_{12}O_3$ (Mol.-Gew.144,5), Aldol
ber: 66,64% C 7,99% H 58,31% C 8,39% H 21,5% OCH_3

a) In viel Äther über Na_2SO_4 getrocknet und destilliert.
gef: 58,60% C 7,32% H 20,6 20,6% OCH_3 21,0

b) Drei Tage in wenig Äther über $MgSO_4$ getrocknet und destilliert.
gef: 64,59% C 7,84% H

c) Drei Tage in wenig Äther über frisch geglühtem Na_2SO_4 getrocknet und destilliert.
gef: 65,56% C 7,84% H

Oxydation mit Ag_2O:

1,5g ungesättigter Aldehyd und 3,9g $AgNO_3$ werden in 15 ml Wasser gelöst und unter Schütteln 1,8g NaOH, gelöst in 15 ml Wasser, langsam dazugegeben. Es tritt starke Selbsterwärmung auf, daher wird gekühlt und noch 10 Min. geschüttelt.

Nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure entsteht eine milchige Trübung, aber keine Fällung einer Säure. Langes Stehen in der Kälte hat auch keinen Erfolg. Es wurde daher mit Äther ausgeschüttelt, der Äther gewaschen, getrocknet und abgezogen. Es verbleibt ein dünnflüssiger Rückstand, der allmählich verharzt. Durch Papierchromatographie im System Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) lassen sich zwei Säureflecke mit sehr unterschiedlicher Intensität feststellen. (Indikator: Na-azetat-gepuffertes Bromphenolblau)

2,4 Dinitrophenylhydrazon [38]:

Das Hydrazon fällt orangerot aus und verändert sich beim Umkristalisieren aus Alkohol und Essigester zu dunkelvioletten Nadeln vom Smp. 185°.
Bei der Chromatographie des Roh-DNP's an Al_2O_3, I, neutral (Woelm) mit Methylenchlorid als Lösungs- und Methylenchlorid Methanol 4:1 als Elutionsmittel wandert zuerst eine braune Front, die einen bei 162-165° schmelzenden Stoff bringt. Danach wird die Hauptmenge als dunkelviolettes DNP mit dem Smp. 185° eluiert.
Für die Analyse a) wurde chromatographiertes DNP, für die Analyse b) ein aus frisch destilliertem Aldehyd hergestelltes DNP verwendet.

Analysen: $CH_2=CH-CH=\overset{\overset{CH_2OCH_3}{|}}{C}-CH=DNP$ $C_{13}H_{14}O_5N_4$ Mol.-Gew. 306,27

Einwaage	mg CO_2	mg H_2O	% C	% H
a) 4,096	7,650	1,628	50,97	4,44
b) 4,033	7,580	1,561	51,29	4,33
berechnet:			50,98	4,61

N: 2,979 mg Einwaage, 0,561 ml N_2, 745 Torr, 24,0°

N_{ber}: 18,29% N_{gef}: 18,75%

Gesättigter Aldehyd

Hydrierung:

Einwaage: 4,12g unges. Aldehyd in 50 ml Methanol
Katalysator: Pd/ Tierkohle, vorhydriert

V_{H_2}, Verbrauch 18°, 746 Torr : 1490 ml

V_{H_2}, reduziert : 1370 ml

$V_{theor.}$ für 2 Doppelbindungen : 1465 ml

$\frac{1370}{1465} \cdot 100 = 93,5\%$

Der gesamte Hydrieransatz läßt sich unter 100° destillieren.

Acetal:

Zu der durch fraktionierte Destillation des Methanols auf etwa 10 ml eingeengten Hydrierlösung wurde eine Spatelspitze p-Toluolsulfosäure gegeben und 24 Std. stehen gelassen. Zur Abtrennung des restlichen Methanols wurde mit der doppelten Menge Wasser versetzt, mit Äther schnell und intensiv ausgeschüttelt und der Äther mit frisch geglühtem K_2CO_3 getrocknet. Die Destillation ergab bei

70-72° 0,9g farbloses Destillat.

Vorlauf und Rückstand waren sehr gering.
Das Acetal konnte nach der gaschromatographischen Abtrennung nur IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.
Die bei der gaschromatographischen Trennung anfallende Hauptmenge gab folgende

Analysen des gesättigten Aldehyds: $C_7H_{14}O_2$; Mol.-Gew.

Einwaage	mg CO_2	mg H_2O	% C	% H
4,316	10,210	3,894	64,56	10,10
5,744	13,485	5,516	64,07	10,75
berechnet:			64,58	10,84

2,4 Dinitrophenylhydrazon des gesättigten Aldehyds: [38]

Der größte Teil des zur Hydrierung eingesetzten Aldehyds (etwa 4,12 - 0,9 = 3,2g) ging bei der Abdestillation des Methanols mit diesem trotz Verwendung einer Füllkörperkolonne über.

Aus dem Destillat läßt sich das rote, in großen Nadeln kristallisierende Hydrazon des 2-Methoxymethylpentanal-(1) gewinnen.
Smp. 156°
Analyse: $C_{13}H_{18}O_5N_4$, Mol.Gew. 310,31

4,736 mg Einwaage; 8,773 mg CO_2; 2,362 mg H_2O;

gefunden	berechnet
50,52% C	50,31% C
5,85% H	5,58% H

2,965 mg Einwaage; 0,484 ml N_2; 24,0°; 732 Torr;

gefunden	berechnet
17,87% N	18,06% N

Strukturbeweis für 2-Methoxymethylpenten-(4)-diol-(1,3)-acrylat-(1).

Analysen: $C_{10}H_{16}O_4$, Mol.-Gew. 200,23

	Einwaage	mg CO_2	mg H_2O	% C	% H
a)	4,697	10,193	3,475	59,22	8,27
b)	5,332	11,532	3,883	59,02	8,15
c)	4,255	9,234	3,127	59,23	8,22
	berechnet:.....			59,98	8,05

Die Analyse c) war mit $Mg(ClO_4)_2$ in wenig Äther getrocknet worden.

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

Einwaage	n/20 $Na_2S_2O_3$	% OCH_3	theoret. % OCH_3
0,03940g	24,4 ml	16,0	15,5
0,05355g	33,4 ml	16,1	
0,04253g	27,0 ml	16,4	

Zerewitinoff-Bestimmung aciden Wasserstoffs:

Einwaage:	0,2261g	0,1876g
CH_4:		
V_{gef} :	29,1 ml (23°,742 Torr)	23,9 ml (23°,742 Torr)
V_{reduz} :	26,2 ml	21,5 ml
V_{theor} :	25,3 ml	21,0 ml
	$\frac{26,2}{25,3}$ = 1,04	$\frac{21,5}{21,0}$ = 1,02

Molekulargewichtsbestimmung, kryoskopisch nach Beckmann:

Das ermittelte Molekulargewicht hängt stark von der Einwaagekonzentration ab:

Einwaage	Benzol	t	%-Lösung	Mol.-Gew.
0,1814	17,503	0,251	1,0	206
0,2545	15,243	0,406	1,7	206
0,2770	17,164	0,365	1,6	210
0,8366	14,730	1,219	5,7	234
0,8678	17,164	1,077	5,0	235
1,7555	21,700	1,613	8,0	252

Das richtige Molekulargewicht wird nur bei starker Verdünnung gefunden. In höher konzentrierten Lösungen macht sich die Assoziation der OH-Gruppen bemerkbar.

Hydrierung:

Katalysator: Pd/Tierkohle
Lösungsmittel: Methanol
V_{H_2}, Verbrauch : 557 ml bei 18°/742 Torr
V_{H_2}, reduziert : 511 ml
V_{H_2}, theor. : 532 ml (für 2 Doppelbindungen)

Quantitative Bestimmung der Carbonylverbindung:

Lit: Houb.Weyl, Bd Analytische Chemie S.457
Die Bestimmung geschieht durch Fällung mit 2,4 Dinitrophenylhydrazin.
Der Carbonylverbindung wird ein Mol.-Gew. von 200 zu Grunde gelegt. (Mol.-Gew. des Hydrazons 380)

Einwaage:	1,372g	2,586g
Auswaage:	0,117g	0,195g
	4,5%	4,0%
	Carbonylverbindung	

Girard T-Trennung: Houb.Weyl, Bd 2 Analytische Chemie S.479

Verseifung des hydrierten Glykolesters

20g 2-Methoxymethyl-pentandiol-(1,3)-propionat werden mit 40 ml 2n-Lauge 2 Std. gerückflußt. Dabei geht der Glykolester bis auf einen geringen Rest in Lösung. Ein offenbar nicht verseifbarer Rest bleibt als Öl übrig, beim Erkalten wird er plastisch. Aus Methanol umkristallisiert zeigt er als Pulver einen Schmelzpunkt von 185-190°. Menge: 1,7g = 8,5%
Analyse des unverseifbaren Rückstandes:

4,206 mg Einwaage; 11,007 mg CO_2; 3,154 mg H_2O;
gefunden: 71,42% C 8,39% H

Die alkalische Verseifungslösung wird 16 Std. im Extraktor nach Kutscher-Steudel mit Äther ausgezogen. Die Destillation des getrockneten Ätherauszuges ergibt:

$Sdp._{0,03}$	78-82°	12,1g = 82% d. Theorie 2-Methoxymethyl-pentandiol-(1,3).
Rückstand		0,5g

Propionsäure:

Zur Prüfung auf Propionsäure wird die alkalische Verseifungslösung angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt, der Äther getrocknet

und destilliert. Der Rückstand läßt sich als p-Bromphenacyl-ester vom Smp. 63° mit Propionsäure identifizieren.

Ausbeute 5,2g = 71,8% der Theorie.

Das gesättigte Glykol (2-Methoxymethyl-pentandiol-(1,3)

Analyse: $C_7H_{16}O_3$, Mol.-Gew. 148,20

4,991 mg Einwaage; 10,410 mg CO_2; 4,850 mg H_2O

gefunden	berechnet
56,90% C	56,73% C
10,87% H	10,88% H

Das Glykol ist sehr hygroskopisch. Aus diesem Grunde wurde es nach der Destillation zur vollständigen Trocknung in Äther mit $Mg(ClO_4)_2$ behandelt und danach in Chloroform als Lösungsmittel durch eine kurze Al_2O_3-Säule geleitet (neutral, I), unter Feuchtigkeitsausschluß destilliert und eingeschmolzen.

Molekulargewicht, kryoskopisch nach Beckmann: theor.: 148,20

Einwaage	Benzol	t	%-Lösung	Mol.-Gew.
0,0878	15,480	0,168	0,57	170
0,1159	14,850	0,213	0,79	189
0,2482	14,700	0,359	1,7	238
Einwaage	Wasser	t	%-Lösung	Mol.-Gew.
0,0750	17,380	0,060	0,4	134
0,2860	"	0,217	1,6	141

Zerewitinoff-Bestimmung aciden Wasserstoffs:

Einwaage:	0,1765g	0,1148g
CH_4 :		
V_{gef}:	57,8 ml (20°,740 T)	39,2 ml (20°,740 T)
V_{reduz} :	52,5 ml	35,7 ml
V_{theor} :	53,2 ml	34,6 ml
	$\frac{52,5}{53,2} = 0,99$	$\frac{35,7}{34,6} = 1,03$

Phenylurethan:[39)]

Zu seiner Darstellung wurden 0,5g Glykol mit 0,25 ml Phenylisocyanat versetzt. Trotz längeren Erhitzens auf dem Wasserbad entstand beim Abkühlen unter gelegentlichem Ankratzen keine Fällung.

3,5-Dinitrobenzoat:[39]

Das Glykol reagiert mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid, denn beim

Zusammengeben der Komponenten tritt Erwärmung ein. Wasserzusatz bewirkt die Ausfällung eines Öls, welches nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Cyclisches Ketal:

7,4g (0,05 Mol) Glykol, 6g Aceton, 40 ml Benzol werden 5 Std. unter Rückfluß erhitzt. Es wird kein Wasser abgespalten. Nun werden 0,7g p-Toluolsulfosäure zugegeben. Sofort setzt die Abscheidung von insgesamt 1,1 ml Wasser ein (theor.: 0,85 ml, Rest Aceton). Im Verlaufe der Reaktion wurden noch zweimal etwa 1-2 ml Aceton zugegeben.

Nach 2 Std. wird mit 0,6g Triäthylamin neutralisiert und destilliert:

1) $Sdp._{15}$	84-86°	0,5g
2) $Sdp._{15}$	86-88°	7,5g = 80,7 % d.Th.
Rückstand		1,8g

Analyse: $C_{10}H_{20}O_3$, Mol.-Gew. 188,27

4,536 mg Einwaage; 10,635 mg CO_2; 4,451 mg H_2O;

gefunden	berechnet
63,98% C	63,79% C
10,98% H	10,70% H

Das Ketal fällt langsam das gelbe 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acetons aus. Der Mischschmelzpunkt mit authentischem DNP zeigt keine Depression.

Analyse des 2,4-DNP's: $C_9H_{10}N_4O_4$, Mol.-Gew. 238,20

4,021 mg Einwaage; 6,743 mg CO_2; 1,693 mg H_2O;

gefunden	berechnet
45,77% C	45,38% C
4,71% H	4,23% H

2,741 mg Einwaage; 0,579 ml N_2; 734 Torr; 24,0°;

gefunden	berechnet
23,45% N	23,52% N

Hydrogenolyse des ungesättigten Glykolesters

5,7g $LiAlH_4$ (0,15 Mol) werden in 200 ml abs. Äther suspendiert und dazu 30g (0,15 Mol) ungesättigter Glykolester, gelöst in 150 ml abs. Äther, getropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 Std. gerührt.

Zur Zersetzung überschüssigen Hydrids wird mit 6 ml Wasser unter

Rühren vorsichtig versetzt. Die Zerstörung des Zwischenkomplexes geschieht mit 6 ml 15%iger Natronlauge und 18 ml Wasser. Mit diesem Verfahren wird das Aluminiumoxyd in leicht filtrierbarer Form erhalten. Es wird abfiltriert, mit Äther ausgeschüttelt, beide Ätherphasen werden vereinigt, gewaschen, getrocknet und destilliert:

$Sdp._{0,1}$ 91-95° 18,8g = 85,6% d.Th. 2-Methoxymethyl-penten-(4)-diol-(1,3)

Vorlauf und Nachlauf entstanden praktisch nicht.

Das ungesättigte Glykol (2-Methoxymethyl-penten-(4)-diol-(1,3)

Analyse: $C_7H_{14}O_3$, Mol.-Gew. 146,18

4,406 mg Einwaage; 9,220 mg CO_2; 3,890 mg H_2O;

gefunden	berechnet
57,10% C	57,51% C
9,88% H	9,65% H

Das Verhalten gegen Phenylisocyanat und 3,5-Dinitrobenzoylchlorid entspricht demjenigen des gesättigten Glykols.

Verseifung des ungesättigten Glykolesters:

20g unges. Glykolester werden mit 40 ml 2n Natronlauge 1/2 Std. zum Rückfluß erhitzt, im Extraktor nach Kutscher-Steudel 40 Std. mit Äther extrahiert und die Ätherlösung nach dem Trocknen über Na_2SO_4 destilliert:

$Sdp._{0,01}$ 80-82° 12,1g = 81,0% d.Th. 2-Methoxymethyl-penten-(4)-diol-(1,3)

Ozonisierung des ungesättigten Glykols

2,67g unges. Glykol (0,183 Mol) werden in 15 ml synthetisiertem, aldehydfreiem Essigester ozonisiert. Das normale, den Ozonisator verlassende Ozon wird nur wenig von der Glykollösung aufgenommen, denn es kam sehr schnell zum Durchbruch. Aus diesem Grunde wurde das Ozon angereichert, indem es in einem in Aceton/Trokkeneis gekühlten, Silicagel enthaltendem U-Rohr absorbiert wird. Wenn das Silicalgel gesättigt ist, was man an seiner tiefblauen Farbe erkennt, wird Stickstoff durch das Rohr geleitet und die Gaswaschflasche mit der Glykollösung angeschlossen. Nach 10 Min. kam das Ozon zum Durchbruch. Das überschüssige Oxydationsmittel wird vertrieben und anschließend mit Pd/Tierkohle hydriert:

V_{H_2}, Verbrauch: 208 ml (18°, 738 Torr)
V_{H_2}, reduziert: 190,5 ml
V_{H_2}, theoret. : 410 ml

$$\frac{190,5}{410} = 46,5\% \text{ H}$$

Zur Gewinnung des Formaldehyds wurde der Essigester abdestilliert und mit einer wässrigen, auf pH 4-5 eingestellten Dimedonlösung, die einen 10%igen Überschuß des Reagenz enthält, 16 Std. intensiv geschüttelt. Das Reaktionsprodukt wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 60° zur Gewichtskonstanz getrocknet.
Ausbeute: 1,106g Dimedon = 0,218g CH_2O
Smp. nach einmaligem Umkristallisieren: 189°
Smp. des CH_2O-Dimedons: 189°
Smp. des C_2H_4O-Dimedons:
Wird die nur zu 46,5% verlaufende Hydrierung berücksichtigt und angenommen, daß der gesamte Wasserstoff für die Spaltung des formulierten Ozonids verbraucht wird, so können theoretisch nur $\frac{46,5}{100} \cdot 0,548 = 0,255$g CH_2O entstehen. Auf diese Zahl bezogen beträgt die Ausbeute

$$100 \cdot \frac{0,218}{0,255} = 85,5\% \ CH_2O \text{ d.Th.}$$

Oxydation des hydrierten Glykolesters und Glykols

Zu einer Lösung 18,48g Glykolester (0,09 Mol) in 50 ml reinem Eisessig wird die Lösung von 7,2g CrO_3 (1,6-facher Überschuß, bezogen auf die Oxydation zum Ketoester) in 7 ml Wasser und 40 ml reinem Eisessig bei 0° langsam zugetropft. Anschließend wird eine Stunde auf einem 50° warmen Wasserbad erwärmt. Nachdem festgestellt war, daß die zur Isolierung der Oxydationsprodukte meistens angewandte Wasserdampfdestillation kein Destillat brachte, wurde die grüne Lösung mit 200 ml Wasser versetzt, mit K_2CO_3 neutralisiert und anschließend im Kutscher-Steudel mit Äther ausgezogen. Die getrocknete Ätherlösung wird destilliert:

1)	$Sdp._{12}$	40-129°	2,5g
2)	"	129-150°	2,6g
3)	"	150-185°	2,0g
	Rückstand		3,2g
			10,3g = 56 %

Die Fraktion 1) gibt ein DNP, die Fraktionen 2) und 3) in geringer Menge ein flockiges, offensichtlich anderes. Die letzten beiden Fraktionen geben auch nach längerem Kochen mit Hydroxyl-amin-hydrochlorid in Pyridin/Äthanol kein Oxim.
Das orangefarbene DNP der Fraktion 1) besteht aus gelber und roter Substanz. Das rote DNP läßt sich auf der Nutsche mit Alkohol auswaschen. Das verbleibende gelbe DNP zeigt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol einen Fleck auf dem Dünnschichtchromatogramm und folgende

Analyse des Diketon-DNP's: $C_{18}H_{18}O_9N_8$, Mol.-Gew. 490,40

4,285 mg Einwaage; 6,915 mg CO_2; 1,352 mg H_2O;

gefunden	berechnet
44,04% C	44,07% C
3,70% H	3,70% H

2,987 mg Einwaage; 0,628 ml N_2; 734 Torr; 25,0°;

gefunden	berechnet
23,20% N	22,95% N

In der Fraktion 2) ist dieses Diketon-DNP nicht mehr vertreten. Hier fällt besonders das rote DNP in öliger Form aus. Die Analyse des hieraus durch Umkristallisieren gewonnenen roten Pulvers ist nachfolgend unter a) aufgeführt.

Langsame Oxydation mit CrO_3/Eisessig:

35g hydrierter Glykolester werden mit 100 ml reinem Eisessig gelöst und während 20 Std. mit einer Lösung von 12g CrO_3 in 10 ml Wasser + 50 ml reinem Eisessig versetzt. Nach der Reaktion wird der größte Teil des Eisessigs im Vakuum abgezogen, mit Wasser auf 300 ml verdünnt und eine Woche im Kutscher-Steudel mit Äther ausgezogen. Die Destillation der getrockneten Ätherlösung bringt hauptsächlich den eingesetzten Glykolester zurück:

1) Sdp.$_{12}$	20- 85°	2,9g
2) "	86-133°	0,7g
3) "	134-137°	12,7g
Rückstand		2,1g
		18,4g = 53%

Nur die Fraktionen 1) und 2) enthalten Oxydationsprodukte. Fraktion 1) ist dünnschichtchromatographisch frei von Glykolester. Ihre dreimalige Destillation unter Wiederverwendung der hochsiedenden Anteile bringt eine Flüssigkeit mit dem Sdp.$_{12}$ 75-80°,

die die Analyse des Ketoesters aufweist. Die Substanz wird innerhalb weniger Tage gallertig.

Analyse des Ketoesters: $C_{10}H_{18}O_4$, Mol.-Gew. 202,25

4,326 mg Einwaage; 9,470 mg CO_2; 3,429 mg H_2O

	gefunden	berechnet
	59,70%	59,38%
	8,87%	8,97%

Analysen des roten Vorlauf-DNP's:

	Einwaage	mg CO_2	mg H_2O	% C	% H
a)	4,229	7,858	1,859	50,71	4,92
b)	3,092	5,405	1,360	49,68	5,13
c)	4,588	8,492	2,051	50,55	5,00
d)	4,203	7,800	1,900	50,65	5,05
	Einwaage	ml N_2	p	t	% N
a)	2,991	0,441	746	25,0°	16,35
c)	3,495	0,531	729	26,0°	16,65

Die Substanz b) wurde präparativ durch Dünnschichtchromatographie gereinigt, weil sie sich an der Säule nicht trennen ließ. Sie wurde als Streifen aufgetragen und mit Nitrobenzol-Cyclohexan 5:8 entwickelt. Der Streifen mit der größten Intensität wurde abgeschabt und das erhaltene gelbe Kieselgel-Pulver mit Chloroform extrahiert, eingedampft und der Rückstand wiederum extrahiert. Zur vollständigen Befreiung von Kieselgel wurde dies noch zweimal wiederholt.

Die übrigen Substanzen wurden durch sorgfältiges Umkristallisieren in Essigester-Alkohol-Wassergemischen erhalten. Die DNP's c) und d) zeigen je einen, aber untereinander verschiedenen Fleck; c) ist kristallin (Smp.150°), d) nicht kristallin (Smp. 143-144°).

Theoretische Analysenwerte der 2,4 DNP's folgender Carbonylverbindungen:

		% C	% H	% N
$C_2H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{CH_2OCH_3}{\|}}{CH}-CH_2-O-CO-C_2H_5$	$C_{16}H_{22}O_7N_4$	50,26	5,80	14,65
$C_2H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-O-CO-C_2H_5$	$C_{14}H_{18}O_6N_4$	49,70	5,36	16,56
	$C_{14}H_{16}O_6N_4$	50,00	4,80	16,66

Oxydation des Glykols:

Zu einer Lösung von 7,4g gesättigten Glykols in 30 ml reinem Eisessig wird bei 0° eine Lösung von 13,34g CrO_3 in 7 ml Wasser und 30 ml reinem Eisessig getropft und 3 Std. gerührt, danach 2 Std. bei Raumtemperatur belassen. Dabei trat geringfügige CO_2-Entwicklung ein. Die Lösung wurde mit 200 ml Wasser versetzt und die Essigsäure mit K_2CO_3 neutralisiert. Zur Gewinnung der neutralen Carbonylverbindungen wurde eine Woche im Kutscher-Steudel mit Äther ausgezogen, der Äther getrocknet und destilliert:

1)	$Sdp._{12}$	27- 30°	0,2g
2)	"	30-114°	0,2g
3)	"	115-117°	0,3g
4)	"	118-120°	1,2g
	Rückstand		0,3g
			2,2g = 30%

Das Gaschromatogramm der 4. Fraktion zeigt vier Stoffe an. Aus der 1. Fraktion wurden die Carbonylverbindungen mit 2,4 DNP gefällt. Beim Umkristallisieren aus Alkohol fällt zu etwa 40% (Rest Öle) ein rotes DNP an, welches nach der Reinigung durch Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform als Elutionsmittel folgende Analyse aufweist:

Analyse: $C_2H_5-CH=\underset{\displaystyle CH_2OCH_3}{\underset{|}{C}}-CH=DNP$ $C_{13}H_{16}O_5N_4$, Mol.-Gew. 308,29

4,763 mg Einwaage; 8,802 mg CO_2; 2,116 mg H_2O

gefunden	berechnet
50,43% C	50,64% C
4,97% H	5,23% H

2,447 mg Einwaage; 0,400 ml N_2; 732 Torr; 25,0°;

gefunden	berechnet
18,07% N	18,18% N

Das DNP gibt zwei gleich große Flecke auf der Dünnschichtplatte; es dürfte sich um cis-trans-Isomerie der C-C-Doppelbindung handeln. Eine präparative, chromatographische Auftrennung gelang nicht.

Reinheit des Glykolesters

Chromatographische Reinigung des unges. Glykolesters:

Adsorbens: 160g Al_2O_3 (Woelm, II, neutral), eingeschlämmt mit Benzol

Einwaage : 4g unges. Glykolester in Benzollösung

Nachdem 300 ml Benzol substanzfrei durchgelaufen waren, wurde eine 2%ige Lösung von Essigester in Benzol zum Eluieren verwendet.

	Fraktion	Substanz	Dünnschichtchromatogramm (Abb.14)
1.	80 ml	-	
2.	80 ml	+	3 Flecke (D_1, D_2, C)
3.	160 ml	+	4 Flecke (D_1, D_2, C, B)
4.	80 ml	+	2 Flecke (C, B)
5.	80 ml	+	2 Flecke (C, B)
6.	300 ml	+	1 Fleck (Hauptsubstanz C)
7.	300 ml	+	1 Fleck "

Die Gewinnung der reinen Substanz B erscheint nach diesem Elutionsverlauf ausgeschlossen, es wurden daher keine polareren Lösungsmittel angewandt.

Die Destillation der Fraktionen 6.+7. ergibt 1,3g = 32% gelbe Substanz vom Sdp.$_{0,05}$ 80°. Nach mehrmaligem Destillieren wird sie fast farb- und geruchlos und zeigt die

Analyse des ungesättigten Glykolesters:

4,387 mg Einwaage; 9,687 mg CO_2; 3,164 mg H_2O;

gefunden	berechnet
60,26% C	59,98% C
8,07% H	8,05% H

Analyse des hydrierten Glykolesters:

4,976 mg Einwaage; 10,770 mg CO_2; 4,330 mg H_2O;

gefunden	berechnet
59,05% C	58,80% C
9,74% H	9,87 % H

Der Ester war ähnlich dem ungesättigten an Al_2O_3 (Woelm, II, neutral) mit Essigester-Benzollösungen als Elutionsmittel gereinigt worden, wies aber noch beide Flecke B und C auf.

Nachweis von Allylalkohol und Propylalkohol:

Hydrogenolyse:

Es wird wie bei der Herstellung des ungesättigten Glykols verfahren (S.60). Der Äther wird vom Reaktionsprodukt abdestilliert und der Bereich mit dem

Sdp. 70-100° aufgefangen und gaschromatographiert.

Verseifung mit methanolischer KOH:

10g unges. Glykolester werden in einer Lösung von 3,5g KOH in 40 ml abs. Methanol 1 Std. gerückflußt und danach das Methanol bis zu einem Sdp. von 70° bei 150 Torr abdestilliert. Bei der nachfolgenden langsamen Destillation dieses Methanols werden jeweils einige Tropfen aus dem Anfang, der Mitte und dem Ende der Destillation entnommen und gaschromatographiert. Es liegt ausschließlich Methanol vor.

Verseifung mit Lauge:

20 g unges. Glykolester werden mit 40 ml 2n-Natronlauge zum Rückfluß erhitzt. Nach 5 Min. Sieden werden die ersten, nach kurzer Abkühlung wieder destillierten Tropfen beim Sdp. 96-98°, danach noch 2 ml bei 98-100° abgenommen und gaschromatographiert.
Die alkalische Lösung wird nun noch 1/2 Std. gekocht und dann mit Äther extrahiert. Der Äther wird mit Na_2SO_4 getrocknet, destilliert und dabei ein Siedebereich von 50-90°aufgefangen und ebenfalls gaschromatographiert.
Diese Versuche wurden mit dem hydrierten Glykolester wiederholt.

Kondensationsversuche

Alle Ansätze wurden in gleicher Weise aufgearbeitet , wie auf S.51 beschrieben.

3-Methoxypropanal + Acrolein:

Ansatz: 62g Acrolein (1,13 Mol) + 48,4g 3-Methoxypropanal (0,55 Mol) zu 29,4g Komplex in 100 ml abs.Äther getropft

1)	Sdp.$_{12}$	- 40°	6 g = 5,5%	
2)	Sdp.$_{0,02}$	33°	2,3g = 2,1%	unges. Aldehyd
3)	"	33- 87°	4 g = 3,6%	Zwischenlauf
4)	"	88°	11 g = 10,0%	Glykolester
5)	"	89-111°	9,5g = 8,2%	Zwischenlauf
6)	"	111°	2,5g = 2,3%	Dimethoxyglykolester

Dimethoxyglykolester $CH_2=CH-\underset{OH}{CH}-\underset{CH_2OCH_3}{CH}-CH_2-O-CO-CH_2-CH_2-OCH_3$

Analyse:

5,430 mg Einwaage; 11,304 mg CO_2; 4,274 mg H_2O

gefunden	berechnet
56,80% C	56,88% C
8,80% H	8,68% H

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

Einwaage	n/20 $Na_2S_2O_3$	% OCH	theor. % OCH_3
0,02830	29,2 ml	26,6	26,7
0,02468	25,9 ml	27,1	

Hydrogenolyse mit $LiAlH_4$:

1,65g Dimethoxyglykolester werden mit 0,5g $LiAlH_4$ in 20 ml Äther umgesetzt und nach 2 Std. Stehen unter häufigem Schütteln mit 0,5 ml Wasser, 0,5 ml 15%iger Natronlauge und 1,5 ml Wasser versetzt. Das abfiltrierte Aluminiumoxyd wird mit Äther ausgeschüttelt, dieser getrocknet und destilliert:

1)	Sdp.$_{760}$	37 - 50°	einige Tropfen
2)	"	50 -105°	" "
3)	"	105 -130°	" "
4)	Sdp.$_{12}$	140 -144°	0,75g = 72% d. Th. 2-Methoxymethyl-penten-(4)-diol-(1,3).

In der Fraktion 2) läßt sich Methoxypropanol nachweisen.

Katalysatormenge:

Ansätze: a) 112 g Acrolein, 14,7g (0,05 Mol) Komplex in 100 ml abs. Äther

b) 112g Acrolein, 58,8g (0,2 Mol) Komplex in 100 ml abs. Äther. Dieser Ansatz wurde sehr schnell zähflüssig.

			a)	b)	
1)	Sdp.$_{10}$	-40°	19,5g	6 g	
2)	Sdp.$_{0,04}$	33°	4,3g	3,2g	unges. Aldehyd
3)	"	34-90°	7,4g	9,7g	
4)	"	91-93°	22,8g	47 g	Glykolester
	Harz		15 g	47 g	

Lösungsmittel:

Ansätze: a) 112g Acrolein, 29,4g (0,1 Mol) Komplex in 150 ml abs. Petroläther. Die baldentstandene zähflüssige Masse liegt getrennt vom Petroläther im Kolben.

b) 112g Acrolein, 29,4g (0,1 Mol) Komplex in 100 ml abs. Methanol. Das Kolbeninnere bleibt dünnflüssig.

c) 112g Acrolein, 14,7g (0,05 Mol) Komplex in 100 ml abs. Methanol. Das Kolbeninnere bleibt dünnflüssig.

			a)	b)	c)	
1)	Sdp.$_{12}$	-40°	2,8g	28 g	20 g	
2)	Sdp.$_{0,04}$	33°	-	?	-	
3)	"	34-88°	9,2g	19 g	9,2g	
4)	"	89-90°	44 g	3,7g	1,6g	Glykolester
	Harz		42 g	68 g	77 g	

Zersetzung bei -5°:

Ansatz: 112g Acrolein, 29,4g (0,1Mol) Komplex in 100 ml abs. Äther.

1) Sdp.$_{12}$	-40°	8,2g	
2) "	33°	3,5g	
3) "	$34-90^{\circ}$	12,7g	
4) "	$90-92^{\circ}$	31 g	Glykolester
Harz		61 g	

Wasserzusatz:

Ansatz: 112g Acrolein, 58,8g Komplex in 100 ml abs. Äther + 5 ml Wasser. Die Mischung wurde erst nach 17 Std. Reaktionszeit etwas viskoser.

1) Sdp.$_{12}$	-40°	19,2g	
2) Sdp.$_{0,04}$	33°	7,8g	
3) "	$34-90^{\circ}$	7,3g	
4) "	$90-92^{\circ}$	24,5g	Glykolester
Harz		49	

Magnesiummethylat als Katalysator:

Ansätze: a) 2,4g (0,1 Mol) Magnesium wurden in das Methylat umgewandelt, von Methanol i.V. befreit, 120 ml abs. Äther zugesetzt und 112g Acrolein zugetropft.

b) wie a), jedoch 12,2g (0,5 Mol) Magnesium verwendet Bei der Acrolein-Zugabe trat sofort Gelbfärbung und starke Temperaturerhöhung ein.

Beide Ansätze blieben dünnflüssig.

Die Destillation bringt lediglich ein wenig Vorlauf.

Destillation ohne Zersetzung:

Ansatz: 112g Acrolein, 29,4g Komplex in 100 ml abs. Äther. Nach 16 Std. Reaktionszeit wurde das Gemisch im Hochvakuum auf 200° erhitzt. Ab 140° ging ein gelbes Destillat unter Zersetzung über. Menge: 7g.

Absolut trockenes Acrolein:

Trocknung des Acroleins an Kieselgel:
320g Acrolein wurden durch eine Chromatographie-Säule, gefüllt mit 120g Kieselgel (nicht aktiviert) "zur Chromatographie" langsam laufen gelassen.

Ausbeute:	Vorlauf	20g entfernt
	Hauptmenge	203g
	Nachlauf	17g entfernt

Die Hauptmenge von 203g wurde wie üblich fraktioniert.

Bei der Fraktionierung dieses Acroleins fällt auf, daß erheblich mehr Vorlauf entsteht, als es sonst üblich ist.
Ansatz: 112g an Kieselgel nachgetrocknetes, frisch destilliertes Acrolein, 58,8g (0,2 Mol) Komplex in 130 ml abs. Äther.

1)	$Sdp._{12}$	-40°	12g	
2)	$Sdp._{0,03}$	33°	-	
3)	"	$34-90^{\circ}$	7g	
4)	"	$91-92^{\circ}$	42g	Glykolester
	Harz		47g	

Kondensation unter Stickstoff:

Ansatz: 112g unter N_2 an Kieselgel nachgetrocknetes und unter N_2 destilliertes Acrolein.
58,8g Komplex in 200 ml Petroläther

1)	$Sdp._{12}$	-40°	9 g	
2)	$Sdp._{0,02}$	33°	-	
3)	"	$34-90^{\circ}$	5,8g	
4)	"	$91-92^{\circ}$	25 g	Glykolester
	Harz		31 g	

Kondensation unter Stickstoff, Hydrochinonzusatz:

Ansatz: 112g unter N_2 an Kieselgel nachgetrocknetes und unter N_2 destilliertes Acrolein + 0,4g Hydrochinon.
58,8g Komplex in 200 ml Petroläther

1)	$Sdp._{12}$	-40°	21 g	
2)	$Sdp._{0,02}$	33°	-	
3)	"	$34-90^{\circ}$	4,7 g	
4)	"	$91-92^{\circ}$	52 g	Glykolester
	Harz		28 g	

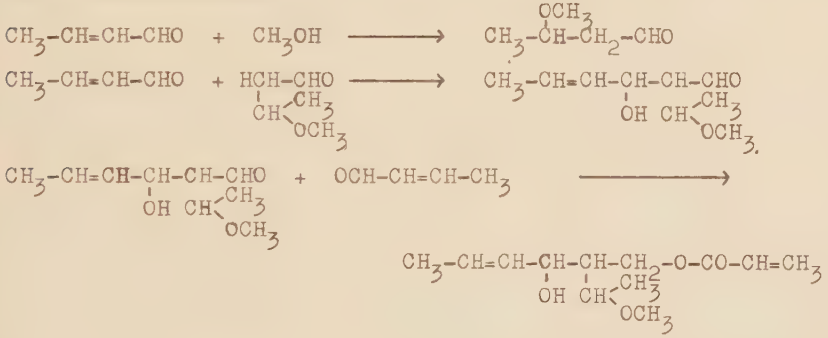
Borsäure-Titration:
Die aus der Gallerte des vorletzten Kondensationsansatzes durch Abnutschen und Auswaschen gewonnene Substanz reagiert nach dem Lösen in heißem Wasser alkalisch gegen Methyrot. Sie wurde bis zur neutralen Reaktion mit Säure versetzt. Nach dem Zusatz von Mannit wurde die warme Lösung gegen Phenolphthalein titriert.

Einwaage	n/20 HCl	n/20 Lauge	B-Gehalt
0,300g	1,6 ml	39;7 ml	7,0%
0,318g	2,1 ml	42,2 ml	7,15%

Anhang

8. Kondensation von Crotonaldehyd

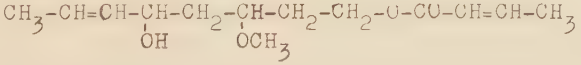
Bei der Kondensation des Crotonaldehyds mit Magnesiumditetramethoxyborat sind ähnliche Reaktionsprodukte zu erwarten wie im Falle des Acroleins:



2-(α-methoxy) Äthyl-hexen-(4)-diol-(1,3)-crotonat-(1)

Die Methanolanlagerung ist als Konkurrenzreaktion der bei Alkalikatalyse üblicherweise einsetzenden Aldolisierung am C_4-Atom anzusehen. Da die Aldolisierung beim Acrolein nicht eintreten kann, sind vom Crotonaldehyd wesentlich mehr destillierbare Reaktionsprodukte - neben den Polyenalen auch die beschriebenen isocyclischen Verbindungen - zu erwarten. Durch das Auftreten von Stereoisomeren und optischen Isomeren kann die Aufklärung noch kompliziert werden.

Die von Maurer angenommene Bildung eines 3-Methoxyocten-(6)-diol-(1,5)-crotonats-(1)



durch Aldolkondensation zweier Crotonaldehyd-Moleküle, Anlagerung von Methanol in die 3-Stellung und nachfolgende Tischtschenkoreaktion erscheint nicht genügend begründet.

Eine Bestätigung der angegebenen Siedebereiche gelang nicht. Die übliche Aufbereitung zweier Kondensationssätze mit je 180g Crotonaldehyd brachte folgende Destillate:

1) Sdp.$_{0,03}$	53- 60°	10g	53- 63°	16g
2) "	60-115°	12g	64-117°	19g
3) "	116-118°	19g	118-124°	21g
4) "	119-124°	13g	125-134°	23g

Einander entsprechende Fraktionen wurden zusammengefaßt und unter Wiederverwendung von Vor- und Nachläufen weiterfraktioniert:

1)	$Sdp._{12}$	40- 84°	6,2g
2)	"	85- 86°	3,4g z.T. kristallin, weiß
3)	"	87- 88°	16,2g
4)	$Sdp._{0,03}$	68- 80°	9,1g
5)	"	81-106°	7,2g
6)	"	107-108°	5,6g
7)	"	109-126°	6,0g
8)	"	127°	32,5g
9)	"	128-136°	9,7g
10)	"	137-143°	8,2g
11)	"	190-194°	3,1g

Fraktion 3) zeigt ähnliche Eigenschaften wie der ungesättigte Aldehyd der Acrolein-Kondensation. Die Polymerisation erfolgt jedoch langsamer. An der C-, H-Analyse fällt auf, daß der H-Wert wie beim ungesättigten Aldehyd des Acroleins um 1% zu tief gefunden wird: $CH_3-CH(OH)-CH(CH(CH_3)OCH_3)-CH=CH-CHO$

Analyse: $C_9H_{16}O_3$ Mol.-Gew. 172,22

5,069 mg Einwaage; 11,533 mg CO_2; 3,731 mg H_2O;

gefunden	berechnet
62,09% C	62,76% C
8,23% H	9,36% H

Das dunkelrote DNP bringt keine Bestätigung der angenommenen Formel:

4,510 mg Einwaage; 8,418 mg CO_2; 1,874 mg H_2O

gefunden	berechnet
50,94% C	51,13% C
4,65% H	5,72% H

Die Fraktion 8) wird den Glykolester darstellen.

Analyse: $C_{13}H_{22}O_4$

7,049 mg Einwaage; 16,744 mg CO_2; 5,485 mg H_2O;

gefunden	berechnet
64,83% C	64,44% C
8,70% H	9,17% H

Bei der Hydrierung der Fraktion 8) lassen sich 2 Doppelbindungen nachweisen. Die Destillation des Hydrierungsprodukts bringt im Vorlauf esterartig riechende Substanzen, das Hauptprodukt (40%) ist aber geruchlos.

Fraktion 10) könnte das Analogon des Dimethoxyglykolesters vom Acrolein sein.

Analyse: $CH_3-CH=CH-CH(OH)-CH(CH_3)(OCH_3)-O-CO-CH_2-CH(CH_3)(OCH_3)$ $C_{14}H_{26}O_5$

4,870 mg Einwaage; 11,225 mg CO_2; 4,017 mg H_2O;

gefunden	berechnet
62,90% C	61,29% C
9,23% H	9,55% H

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Kondensation des Crotonaldehyds wahrscheinlich ebenso verläuft wie die des Acroleins. Es ist aber bemerkenswert, daß bisher nur der Katalysator $Mg\left[B(OCH_3)_4\right]_2$ solche durch primäre Methanolanlagerung an ungesättigte Aldehyde entstandene Glykolester gebracht hat. Trotz vielseitiger Anwendung des $Mg\left[Al(OC_2H_5)_4\right]_2$-Komplexes durch Nord wurden sie niemals gewonnen. Ob der Grund im zentralen Metallatom, in den anderen Alkoxygruppen oder in beiden Veränderungen zu suchen ist, kann noch nicht festgestellt werden. Der Komplex $Mg\left[B(OC_2H_5)_4\right]_2$ ist nicht darstellbar und Untersuchungen mit $Mg\left[Al(OCH_3)_4\right]_2$ wurden noch nicht ausgeführt. Die Trennung der B-OCH_3-Bindung muß unter den gegebenen Verhältnissen jedenfalls leichter erfolgen als die der Al-OC_2H_5-Bindung.

Zusammenfassung:

Die Kondensation des Acroleins mit dem schwach basischen Katalysator $Mg\left[B(OCH_3)_4\right]_2$ läßt durch Methanolanlagerung an Acrolein das 3-Methoxypropanal entstehen. Dieser Aldehyd reagiert mit einem Molekül Acrolein nach der Art einer Aldolkondensation zu einem Aldol, welches sich mit einem weiteren Molekül zu einem 1,3-Glykolester umsetzt. Durch die Isolierung der beiden Aldehyd-Zwischenstufen wurde dieser Verlauf der Reaktion gesichert.
Der entstandene Glykolester

$$CH_2 = CH - \underset{OH}{CH} - \underset{CH_2OCH_3}{CH} - CH_2\text{-O-}\ CO - CH = CH_2$$

erweist sich als eine den bekannten Glykolestern analoge Verbindung. Die Struktur wurde durch Abbaureaktionen gesichert. Seine Entstehung wurde mit einer Katalyse unter Komplexbildung erklärt.
Die Glykolesterfraktion war dünnschichtchromatographisch nicht einheitlich, sondern enthält stets noch eine weitere Substanz, deren Identität sich aber nicht mit Sicherheit feststellen ließ.
In einigen Versuchen wurden die Kondensationsbedingungen verändert und dabei auftretende Ausbeuteänderungen untersucht.
Die Kondensation des Crotonaldehyds scheint wie die des Acroleins zu verlaufen.

Literaturverzeichnis:

1) H.Jäger, Univ. Erlangen 1960
2) G.Hesse und M.Maurer, Liebigs Ann.Chem.658, 21 (1962)
3) M.Maurer, Diss. Erlangen 1962
4) A.Pfeifer, Ber.dtsch.chem.Ges. 5, 699 (1872)
   F.Urech, " 12, 191, 1744 (1879)
   W.Fossek, Mh.Chem.2,614 (1881)
   S.Urbain, Bull.soc.chim. 3, 13, 1048 (1895)
   A.Franke und L.Kohn, Mh.Chem. 19, 354 (1898)
5) L.Brauchbar und L.Kohn, Mh.Chem. 19, 16 (1898)
6) H.Rosinger, Mh.Chem. 22, 545 (1901)
7) V.Neustädter, Mh.Chem. 27, 879 (1906)
8) Tischtschenko, Chem.Z. 18, II, 1310 (1906)
9) Grignard und Fluchaire, Ann.chim.(10) 9, 5 (1928)
10) J.v.Braun und G.Manz, Ber.dtsch.chem.Ges. 67, 1696 (1934)
11) M.S.Kulpinski und F.F.Nord, J.org.Chem. 8, 256 (1943)
12) F.J.Villani und F.F.Nord, J.Amer.chem.Soc. 68, 1674 (1946)
13) A.H.Andersen et.al. " 70, 861 (1948)
14) Usherwood, J.Chem.Soc. London 63, 2746 (1941)
15) J.E.Dubois, Bull.soc.chim.France, 66, (1949)
    R.C. hebd. Seances Acad.Sci. 238, 458 (1954)
16) H.Schulz und H.Wagner, Angew.Chem. 62, 105 (1950)
17) E.V.Zappi und R.A.Labriola, An.Asoc.quim.argent. 22, 133 (1934) C 1935 II, 2044
18) K.Bernhauer und K.Irrgang, Liebigs Ann.Chem. 525, 43 (1936)
19) F.G.Fischer und K.Löwenberg, " 494, 263 (1932)
20) Morawetz, Mh.Chem. 26, 127 (1904)
21) S.M.Scherlin et.al., Chem.Z.I, 1969 (1939)
    K.Alder und E.Rüden, Ber.dtsch.chem.Ges. 74, 905 (1941)
22) J.Furukawa et.al., Makromolekulare Chem. 44-46, 398 (1961)
23) H.Meerwein und Th.Bersin, Liebigs Ann.Chem. 476, 113 (1929)
24) E.Wiberg, Z.Naturforsch. 10b, 290 (1955)
25) A.Hantzsch, Z.anorg.allg.Chem. 160, 5 (1927)
26) D.Vorländer, Ber.dtsch.chem.Ges. 36, 273 (1903)
    A.Thubandt, Liebigs Ann.Chem. 339, 41 (1905)
    354, 259 (1907)
    377, 288 (1910)
27) Friedländer 19, 955; I.G.Farben DRP 554 949 (1930)
28) Bellamy: "The Infra-Red Spektra of Complex Molecules"
    Second Edition 1958, Reprinted 1959
29) R.Blout et.al., J.Amer.chem.Soc. 70, 194 (1948)

30) E.A.Braude und W.F.Forbes, J.chem.Soc. London 1762 (1951)
31) W.E.Conrad et.al., J.org.Chem. 26, 3571 (1961)
32) E.Bergmann und S.Pinchas, Rec.trav.chim. 71, 161 (1952)
33) H.Tschamber und L.Leutner, Mh.Chem. 83, 1502 (1952)
34) N.G.Gailord: "Reduktion With Complex Metal-Hydrides" S.446
Interscience Publishers, New York, 1956
35) W.G.Young et.al. J.Amer.chem.Soc. 68, 293 (1946)
36) H.C.Brown et.al. " 83, 2952 (1961)
37) H.J.Schlesinger et.al. " 75, 192 (1953)
38) R.Shriner et.al.: "Organic Compounds", S.111 (4.Auflage)
39) O.Neunhöfer: "Analyt. Trennung und Identif. org. Subst."
Walter de Gruyter, Berlin 1960
40) E.Ertel und L.Hauser, J.chromatogr. 7, 268 (1962)

Lebenslauf

Am 18. September 1933 wurde ich als Sohn des jetzigen Zollrats Friedrich Block und seiner Ehefrau Dorothea in Berlin als erstes von drei Kindern geboren.
Ich besuchte die Volksschule vom 1.-5. Jahrgang in Tuschin bei Litzmannstadt Warthegau, vom 6.-8. Jahrgang in Münchaurach Kreis Höchstadt a.d.Aisch. Nach einjähriger Fabrikarbeiterzeit bereitete ich mich während des nächsten Jahres für die Aufnahme in eine höhere Schule vor. 1950 bestand ich die Aufnahmeprüfung an der Ohm-Oberrealschule in Erlangen, nach dreijährigem Besuch des sprachlichen Zweiges dieser Schule die Reifeprüfung. Anschließend war ich ein Jahr als Praktikant im Laboratorium des Nürnberger Gaswerks beschäftigt.

Seit dem Wintersemester 1954/55 bin ich laufend an der Universität Erlangen für die Fachrichtung Chemie eingeschrieben. In den Ferien arbeitete ich in einem Labor der Siemens-Schuckert-Werke in Nürnberg.
Im Mai 1958 unterzog ich mich der Diplom-Chemiker-Vorprüfung, im Mai 1960 der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Nach Abschluß der Diplomarbeit als Mitarbeiter von Prof. Dr. G. Hesse erhielt ich am 15. November 1961 mein Diplomzeugnis ausgestellt.

Fotodruck

— Wiltrud Hogl, Erlangen Brüxer Straße 9, Telefon 1636 —